JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 77.

LEIPZIG, 1908.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des siebenundsiebzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(27. Dezember 1907.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

I. M. Busch und Ludwig Leefhelm: Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Hydramide 1

II. M. Busch und Ludwig Leefhelm: Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Benzylidenalphylamine 20

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Lausanne.

Heinrich Brunner und Rudolf Mellet: Über die Bildung organischer Nitroverbindungen durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung . 25

Heinrich Brunner und Rudolf Mellet: Über die quantitative Bestimmung der Chlorate, Bromate, Jodate und Perjodate mittels Formaldehyd, Silbernitrat und Kaliumpersulfat 33

Max Guthzeit und Martin Lobeck: Über ω·ω′-Dibrom- und Dichlordicarboxylglutarsäureester und die leichte Bildung von Cyclotrimethylenderivaten aus dem ersteren 43

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXXVI. E. v. Meyer: Zur Kenntnis des sogen. Formaldehyd-Natriumhydrosulfits 61

195362

Zweites und drittes Heft.

(7. Januar 1907.)

Seite

Jul. Obermiller: Orientierende Einflüsse im Benzolkern . 65

K. Krassusky und L. Duda: Über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Oxyde und Chlorhydrine des Hexylens und Tetramethyläthylens 84

G. Schultz und E. Ichenhaeuser: Über einige Diazofarbstoffe aus Phenol und Kresolen 100

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Otto Fischer und Georg Prause: Über die Aufspaltung des Imidazolringes bei Amarin und Anisin . 125

J. Kondakow: Thujen- und Carvestrendihaloide 135

Bericht des internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1908 140

Viertes Heft.

(6. Februar 1908.)

Gustav Heller: Über die Konstitution des Anthranils . . 145

Ossian Aschan: Die wasserlöslichen Humusstoffe (Humussole) der nordischen Süßgewässer 172

Gustav Heller: Über den Einfluß von Hydroxylionen bei der Azokuppelung 189

Fünftes und sechstes Heft.

(29. Februar 1908.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

79. Hartwig Franzen und R. Scheuermann: Zur Kenntnis der n-amidierten heterocyclischen Verbindungen. 2. Abhandlung: Über das μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphtoglyoxalin 193

Eduard Jordis: Beiträge zur Kenntnis der Metall-Silicate. I. Über die Darstellbarkeit von Metallsilicaten auf wäßrigem Wege 226

Eduard Jordis und W. Hennis: II. Über die Umsetzungen zwischen Natriumsilicat- und Metallsalzlösungen . . . 238

Nachwort von Eduard Jordis 260

C. Schall: Über Farbstoffbildung im Ultraviolett . . . 262

Seite

Johannes Schroeder: Löslichkeit von Kaliumchlorid in Pyridinwassermischungen bei 10° 267

Johannes Schroeder: Notiz über die Bildung einer Doppelverbindung von Quecksilbercyanid mit Pyridin . . . 269

Johannes Schroeder: Beitrag zur Demonstration der Bildung von Ammoniumamalgam durch Elektrolyse von Ammoniumchlorid 271

Siebentes und achtes Heft.

(14. März 1908.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

80. Andreas von Antropoff: Über Wasserstoffperoxydsalze des Quecksilbers und die Darstellung einer Verbindung HgO_2 273

O. Hesse: Über die Rhapontikwurzel und die österreichischen Rhabarber 321

Theodor Neumüller: Studien über Substitutionsprodukte des p-Diamidodiphenylmethans und des p-Diamidodiphenyls 353

Maximilian Helbig: Beiträge zur synthetischen Darstellung eines 1,2-Cumarans 364

L. Vanino: Zur Bildung geschwefelter Aldehyde 367

Neuntes Heft.

(3. April 1908.)

P. Gelmo: Über Sulfamide der p-Amidobenzolsulfonsäure . 369

O. Hesse: Über Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper 383

O. Hesse: Notiz über Dehydracetsäure 390

Joseph Zeltner: Zur Kenntnis der Synthesen mittels metallorganischer Verbindungen 393

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Hans Th. Bucherer und Franz Seyde: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 5. Mitteilung 403

A. Gandarin: Über die Darstellung von Dimethylglyoxim 414

Zehntes und elftes Heft.

(29. April 1908.)

Seite

A. Miolati: Zur Kenntnis der komplexen Säuren I . . . 417

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

A. Gutbier: Über das Atomgewicht des Wismuts. II. Mitteilung: Die Synthese des Wismutoxyds. Von A. Gutbier und L. Birckenbach 457

W. Meigen (in Gemeinschaft mit G. Carbs, W. Merkelbach und G. Wichern): Kondensationsprodukte von Dinitrochlorbenzol mit Amidochinolinen 472

A. J. van Schermbeek: Die verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden von Dr. H. Süchting 489

Eug. Grandmougin und Ernst Bodmer: Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Amidoverbindungen . . 498

O. v. Sobbe: Darstellung und Eigenschaften des Palmitinsäurebornylesters 510

Zwölftes Heft.

(14. Mai 1908.)

Wl. Ipatiew: Reduktion und Oxydation von Nickeloxyden bei gewöhnlichem und bei hohem Druck 513

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXXVII. Franz Pohl: Zur Kenntnis des Dicyandiamids 533

F. Ulffers: Zur Kenntnis der Tonerdesilicate. Herrn E. Jordis zur Erwiderung 549

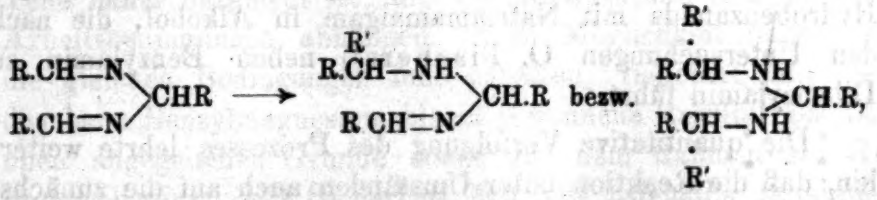
Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

I. Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Hydramide;

von

M. Busch und **Ludwig Leefhelm.**

Nach den bei Schiffschen Basen gemachten Erfahrungen[1]) durfte man erwarten, daß Hydramide vermöge ihrer Kohlenstoffstickstoff-Doppelbindungen ebenfalls Magnesiumhalogenalkyl addieren würden. Dabei konnten mono- und dialkylierte Hydramide:

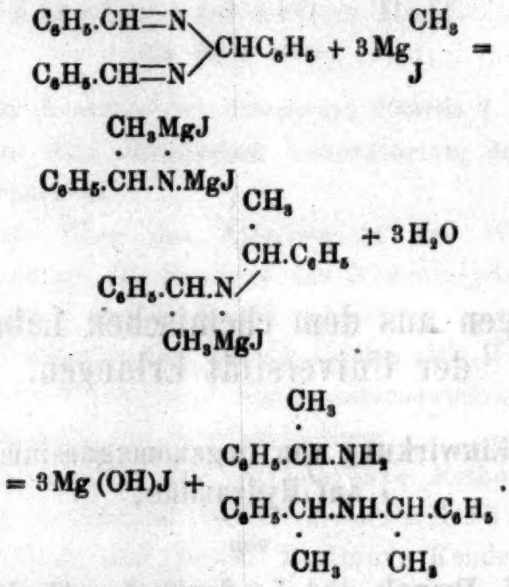


oder event. in sekundärer Reaktion durch hydrolytische Spaltung primäres Amin neben Aldehyd entstehen. Als Reaktionsprodukte bekamen wir stark basische Öle, die sich jedoch zumeist als Gemenge von primären und sekundären Basen erwiesen. So lieferte Hydrobenzamid z. B. mit Methylmagnesiumjodid neben α-Phenyläthylamin, $CH_3.CH(C_6H_5).NH_2$, noch α,α-Diphenyldiäthylamin, $[CH_3.CH(C_6H_5)]_2NH$. Dieser Befund zeigt an, daß Hydramide nicht nur zwei — ihren beiden C=N-Bindungen entsprechend, — sondern drei Moleküle Magnesiumhalogenalkyl aufnehmen können, der Vorgang sich also folgendermaßen abspielt:

---

[1]) Ber. 38, 1761; vergl. auch die folgende Abhandlung.

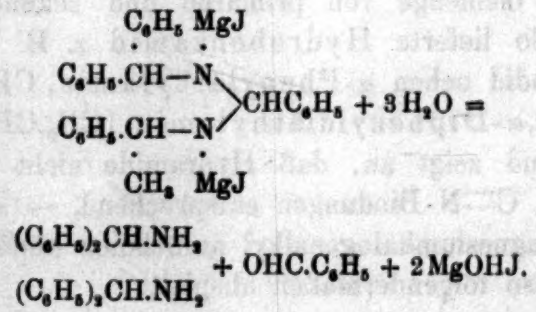
I.



Sehr bemerkenswert ist dabei, daß die Grignard-Verbindung sich hier nicht nur an die C=N-Gruppe legt, sondern — die Richtigkeit der heute geltenden Hydramid-Formel vorausgesetzt — auch die einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zu lösen vermag. Der Endeffekt der Reaktion ist also ganz analog wie bei der Reduktion des Hydrobenzamids mit Natriumamalgam in Alkohol, die nach den Untersuchungen O. Fischers[1]) neben Benzylamin zu Dibenzylamin führt.

Die quantitative Verfolgung des Prozesses lehrte weiterhin, daß die Reaktion unter Umständen auch auf die zunächst erwartete Addition von nur 2 Mol. Magnesiumhalogenalkyl beschränkt bleibt, wobei dann primäres Amin neben Aldehyd resultiert, z. B.:

II.



---

[1]) Ber. 19, 748; Ann. Chem. 241, 329.

Beide Prozesse laufen neben einander her, mit zunehmender Größe des Alkyls der Magnesiumverbindung scheint die Reaktion sich jedoch mehr und mehr nach Gleichung II zu vollziehen und verläuft endlich bei Magnesiumhalogenaryl ausschließlich in diesem Sinne, d. h. es entsteht nicht die Spur sekundärer Base mehr. Dieses Ergebnis wird deutlich durch die nachfolgende Tabelle illustriert. Aus 15 g Hydrobenzamid erhielten wir bei jedesmaliger Anwendung von 3 Mol. der Grignard-Verbindung folgende Ausbeute an:

	primärer Base	sekundärer Base
$MgCH_3J$	2,8 g	6,7 g
MgC_2H_5J	5,1 g	6,2 g
MgC_3H_7J	7,9 g	1,8 g
$MgCH_2.C_6H_5Cl$	6,1 g	6,4 g
MgC_6H_5Br	7,9 g	—
$MgC_{10}H_7Br$	11,1 g	—

Diese Zahlen können, abgesehen von den schon durch das Darstellungsverfahren bedingten Verlusten, keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, da, wie im experimentellen Teile näher dargelegt ist, die Versuchsresultate sehr von den Arbeitsbedingungen abhängen. Nach Möglichkeit haben wir die gleichen Bedingungen inne gehalten, vielleicht fällt aber das beim Benzylmagnesiumchlorid gewonnene Resultat aus dem oben angegebenen Grunde etwas aus dem Rahmen des Gesagten heraus. Mit Sicherheit ließ sich jedenfalls feststellen daß Magnesiumhalogenaryl nicht nach Gleichung I in Reaktion tritt.

Ein anormales Verhalten zeigte das Naphtylmagnesiumbromid insofern, als hier in beträchtlicher Menge Isoamarin als Nebenprodukt gewonnen wurde, das Grignard-Reagens also eine intramolekulare Umlagerung bewirkt im Sinne der Formeln:

Dieser Befund ist um so auffallender, als die in Frage stehende Umlagerung sonst nur bei hoher Temperatur (Er-

hitzen des Hydrobenzamidchlorhydrats auf 240°) sich vollzieht, während wir bei unseren Operationen nicht über die Temperatur des siedenden Wassers hinausgingen. Beim Arbeiten mit anderen Magnesiumhalogenalkylen haben wir Isoamarin nicht oder nur in Spuren auffinden können.

Merkwürdigerweise machten sich beim Anishydramid analoge Verhältnisse wie beim Hydrobenzamid nicht geltend: Gleichgültig, unter welchen Bedingungen man arbeitete, aus der Reaktionsflüssigkeit ließ sich stets nur primäre Base isolieren. Von anderen Hydramiden haben wir noch Furfuramid und Hydrocinnamid herangezogen, die sich jedoch — und zwar besonders das letztere — der Reaktion so schwer zugängig erwiesen, daß wir die Versuche abbrachen.

Experimentelles.

Hydrobenzamid und Methylmagnesiumjodid.

In einem geräumigen Rundkolben werden 3,6 g Magnesium (3 Mol.) mit ca. 150 ccm über Na getrocknetem Äther und 21,3 g Jodmethyl in Lösung gebracht, 15 g Hydrobenzamid (1 Mol.) langsam eingetragen und die Flüssigkeit noch kurze Zeit bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbad beim Sieden erhalten. Man destilliert die kirschrote Lösung dann bis zur völligen Entfernung des Äthers ab, erwärmt den zähflüssigen braunen Rückstand noch einige Zeit auf dem Wasserbad und digeriert ihn darauf zur Zerlegung der Magnesiumverbindungen mit Eiswasser. Nachdem die sehr lebhafte Reaktion vorüber, säuert man mit Salzsäure an und bläst den entstandenen Benzaldehyd mit Wasserdampf ab. Nunmehr wird die Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt, wobei sie sich blau färbt, und das entstandene Basengemenge mit Wasserdampf übergetrieben. Dem Destillat entzieht man die Basen durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther; beim Abdestillieren des mit Ätzkali getrockneten Auszugs bleibt ein basisches Öl zurück (11,8 g), das an der Luft Kohlensäure aufnimmt und dabei unter Carbonatbildung erstarrt.

Nunmehr wird das Rohprodukt der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wodurch sich hier, wie in den unten beschriebenen Fällen, die beiden entstandenen Basen, deren Siedepunkte ca. 100° auseinander liegen, glatt trennen lassen. Gleich bei der ersten Destillation geht die primäre wie die sekundäre Base innerhalb weniger Grade über, so daß nur ganz geringe Mittelfraktionen sich ergeben.

Wir erhielten bei 18 mm Druck:

A) 2,8 g zwischen 84°— 85°.
B) 6,7 g „ 169°—171°.

Fraktion A stellt ein wasserhelles Öl dar, das an der Luft CO_2 aufnimmt und einen nicht grade unangenehmen, spezifischen Geruch besitzt; mit Alkohol und Äther mischbar, ist es auch in Wasser etwas löslich. Das Produkt erwies sich als primäre Base, sein Chlorhydrat kristallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 157°, sein Sulfat in Blättchen vom Schmelzpunkt 172°; es ist identisch mit α-Phenyläthylamin[1]) $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$.

Fraktion B besteht aus dem bisher noch unbekanntem

α-α-Diphenyldiäthylamin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_3 \\ \qquad\quad \diagdown NH. \\ C_6H_5.CH.CH_3 \end{array}$$

Diese Base bildet ein hellgelbes, ziemlich dickflüssiges Öl, das an der Luft kein Carbonat bildet. Leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum in Wasser.

0,2355 g Substanz gaben 13,7 ccm N bei 18° und 728 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{19}N$:	Gefunden:
N	6,22	6,42 %.

Zur Charakterisierung der neuen Base haben wir folgende Derivate dargestellt.

Das

Diphenyldiäthylaminchlorhydrat, $C_{16}H_{19}N.HCl$,

schied sich aus Alkohol-Äther in diamantglänzenden Kriställchen ab. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol

[1]) Beilstein II, S. 538.

erhielten wir schön ausgebildete Rhomboeder, die über 240° unzersetzt sublimieren. Das Salz ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht, weniger in Wasser löslich.

0,2104 g Substanz gaben 10,1 ccm N bei 18° und 748 mm.
0,203 g Substanz gaben 0,109 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}NCl$:	Gefunden:
N	5,35	5,48 %
Cl	13,58	13,20 „

Benzoyldiphenyldiäthylamin, $[C_6H_5.CH(CH_3)]_2N.COC_6H_5$.

Wird die Base nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid behandelt, so erhält man ein langsam kristallinisch erstarrendes Öl, das aus verdünntem Alkohol in weißen, seidenglänzenden Nadeln anschießt, die bei 92° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

0,1271 g Substanz gaben 5,1 ccm N bei 18° und 732 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}ON$:	Gefunden:
N	4,26	4,46 %.

α-Phenyl-b-diphenyldiäthylharnstoff,
$C_6H_5.NH.CO.N[CH(CH_3).C_6H_5]_2$,

aus Diphenyldiäthylamin und Phenylcyanat. Der Harnstoff kristallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden Prismen, die von Alkohol und Benzol in der Wärme leicht, schwerer von Äther aufgenommen werden. Schmelzp. 140°.

0,2035 g Substanz gaben 15,1 ccm N bei 18° und 729 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{24}ON_2$:	Gefunden:
N	8,14	8,21 %.

Wendet man bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Hydrobenzamid nur die für zwei Moleküle berechnete Menge von ersterem an, so überwiegt in dem Reaktionsprodukt die primäre Base, das Phenyläthylamin, ganz bedeutend, vor allen Dingen dann, wenn die Reaktionsmasse nach dem Abdestillieren des Äthers nur noch kurze Zeit auf dem Wasserbad weiter erhitzt wird. Unter diesen Bedingungen erhielten wir das 6—7fache vom Gewicht der sekundären Base an primärer. Gleichzeitig stieg auch die Menge des zurückgebildeten Benzaldehyds, da die Reaktion jetzt vorwiegend, nach der eingangs unter II verzeichneten Gleichung verläuft,

andererseits naturgemäß auch ein Teil des angewandten Hydrobenzamids unangegriffen bleibt, bezw. später in Ammoniak und Benzaldehyd zerfällt.

Da bei den Versuchen mit anderen Magnesiumhalogenalkylen im wesentlichen das oben bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Hydrobenzamid beschriebene Verfahren inne gehalten werden konnte, so beschränken wir uns im Folgenden auf die bloße Wiedergabe der Versuchsergebnisse. Vorausgeschickt sei noch, daß, wenn nicht anderes bemerkt, bei den einzelnen Versuchen immer 15 g Hydramid mit der für 3 Mol. berechneten Menge Magnesiumhalogenalkyl in Anwendung kamen.

Hydrobenzamid und Äthylmagnesiumjodid.

Rohausbeute an Basengemenge 16 g. Unter 16 mm Druck erhielten wir als

I. Fraktion bei 99°—100°: 5,1 g α-Phenylpropylamin.

II. Fraktion bei 178°—180°: 6,2 g α-α-Diphenyldipropylamin.

Herr Rich. Hobein hat die Freundlichkeit gehabt, an vorstehendem Beispiel sowohl den Einfluß der Temperatur, wie auch der Quantität des angewandten Magnesiumhalogenalkyls auf den Verlauf der Reaktion etwas eingehender zu verfolgen.

Bei Versuch I wurde die Reaktionsmasse nach dem Abdestillieren des Äthers nur noch ganz kurz, d. h. bis zum ersten Aufschäumen auf dem Wasserbade erwärmt.

Bei Versuch II wurde nach dem Aufschäumen der Masse $^1/_2$ Stunde lang weiter erwärmt.

Bei Versuch III setzten wir das Erwärmen noch eine Stunde lang im Ölbad bei 110° fort.

Bei Versuch IV endlich wandten wir die für 6 Mol. berechnete Menge Äthylmagnesiumjodid an und ließen die Reaktionsmasse, nachdem der Äther entfernt, 3 Stunden lang auf dem Dampfbad stehen.

In der folgenden Tabelle sind zugleich die zurückgewonnenen Mengen Benzaldehyd mit angegeben.

	Benzaldehyd	Primäre Base	Sekundäre Base
Versuch I	4,6 g	9 g	0,5 g
„ II	3 g	6,3 g	1 g
„ III	1 g	7 g	2,5 g
„ IV	—	0,3 g	6 g

Die vorliegenden Zahlen können bei dem hier anzuwendenden Arbeitsverfahren (Wasserdampfdestillation, Ausschütteln großer Flüssigkeitsmengen mit Äther und fraktionierte Destillation) natürlich keinen Anspruch auf größere Genauigkeit machen, sie zeigen aber zur Genüge, daß der eingangs unter Gleichung II angeführte Prozeß, die Addition des dritten Moleküls Magnesiumhalogenalkyl hier wesentlich erst in zweiter Linie stattfindet, d. h. unter dem Einfluß längeren Erhitzens und höherer Temperatur, sowie eines Überschusses an Grignards Reagens. Letzteres lagert sich, wie ein besonderer Versuch lehrte, überhaupt erst bei Wasserbadtemperatur an das Hydramid an; wird nämlich die ätherische Reaktionsflüssigkeit direkt mit Wasser und Säuren behandelt, so lassen sich nur Spuren der oben genannten Basen aus der sauren Flüssigkeit gewinnen.

Das

α-Phenylpropylamin,

$C_6H_5CH.CH_2.CH_3$
NH_2

ist bereits von Konowalow[1]) durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung gewonnen worden. Den vorliegenden kurzen Angaben fügen wir hinzu, daß das Amin ein wasserhelles Öl von eigenartigem Geruch darstellt, als kräftige Base an der Luft begierig Kohlensäure aufnimmt und sich in den gewöhnlichen organischen Solventien sehr leicht, wenig in Wasser löst. Das

Chlorhydrat, $C_9H_{13}N.HCl$,

ist in Wasser wie Alkohol leicht löslich und kristallisiert aus letzterem in Nadeln vom Schmelzp. 194°.

[1]) Beilstein II, S. 549.

0,2094 g Substanz gaben 16,1 ccm N bei 21° und 726 mm.

	Berechnet für $C_9H_{14}NCl$:	Gefunden:
N	8,16	8,31 %.

Benzoyl-α-phenylpropylamin,

$$C_6H_5.CH.C_2H_5$$
$$NH.CO.C_6H_5$$

Glasglänzende, wasserhelle, flache Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 115°—116°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in siedendem Wasser.

0,2075 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 23° und 735 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	5,86	6,08 %.

α-Phenyl-b-phenylpropylthioharnstoff,

$$C_6H_5.NH.CS.NH.CH(C_6H_5).C_2H_5,$$

aus Phenylpropylamin und Phenylsenföl. Der Harnstoff scheidet sich aus alkoholischer Lösung in zu Büscheln vereinigten flachen Nadeln oder Blättern ab, die bei 126°—127° schmelzen und von Alkohol wie Benzol in der Wärme ziemlich leicht, von Wasser nicht aufgenommen werden.

0,236 g Substanz gaben 0,213 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2S$:	Gefunden:
N	11,85	12,24 %.

Mit Benzolsulfochlorid in bekannter Weise behandelt, liefert das Phenylpropylamin das entsprechende

Sulfamid,

$$C_6H_5CH.C_2H_5$$
$$NH.SO_2.C_6H_5,$$

das aus Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 81° anfällt; es löst sich ziemlich schwer in verdünnter Natronlauge.

0,1749 g Substanz gaben 8,5 ccm N bei 21° und 729 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}O_2NS$:	Gefunden:
N	5,09	5,30 %.

α-α-Diphenyldipropylamin[1]),

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\

Diphenyldipropylnitrosamin, $C_{18}H_{22}N.NO$.

Bei der Darstellung dieses Nitrosamins begegneten wir wieder der bei Dibenzylaminen und anderen sekundären aliphatischen Aminen so oft zu beobachtenden außerordentlichen Beständigkeit des Nitrits. Wir verfuhren zur Gewinnung des Nitrosamins derart, daß wir die alkoholische Lösung des Aminchlorhydrats in eine ziemlich konzentrierte Lösung von Natriumnitrit einfließen ließen, das ausfallende Kochsalz abfiltrierten und die gewonnene Lösung des Nitrits der Aminbase längere Zeit am Rückflußkühler kochten. Nunmehr fiel das gewünschte Nitrosamin in rotgelben Nadeln aus, die sich leicht in Äther und Alkohol lösten. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gewinnt man die Verbindung in fast farblosen, flachen Nadeln, die bei 74° schmelzen und deutlich die Liebermannsche Reaktion zeigen.

0,1384 g Substanz gaben 12 ccm N bei 18° und 733 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}ON_2$:	Gefunden:
N	9,93	9,90 %

Hydrobenzamid und Propylmagnesiumjodid.

Rohausbeute 10,8 g Basen. Bei 16 mm Druck resultierte als

I. Fraktion bei 107°—109°: 7,9 g α-Phenylbutylamin.
II. Fraktion bei 181°—184°: 1,8 g Diphenyldibutylamin.

α-Phenylbutylamin (1'-Aminobutylbenzol), $C_6H_5CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH_3$,

ist bereits von Konowalow[1]) aus der Nitroverbindung dargestellt worden. Wir erhielten es als wasserhelles Öl von eigenartigem Geruch und stark basischen Eigenschaften. Sehr leicht löslich in Alkohol wie Äther, wenig in Wasser. Das

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N.HCl$,

zeigte die von Konowalow a. a. O. angegebene Kristallform. Beim Erhitzen begann es über 250° unter starker Bräunung sich zu zersetzen und schmolz bei 288° zusammen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser und Benzol, nicht aber in Äther, wie Konowalow a. a. O. irrtümlich angibt.

[1]) Ber. 28, 1857.

Die bisher fehlende Analyse des Salzes wurde nachgeholt.

0,1807 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 19° und 736 mm.
0,171 g Substanz gaben 0,131 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}NCl$:	Gefunden:
N	7,55	7,78 %
Cl	19,12	18,95 „ .

Benzoylphenylbutylamin, $C_{10}H_{14}N.COC_6H_5$.

Seidenglänzende, weiße Nadeln. Schmelzp. 128°. Löslich in Alkohol und Äther, spurenweise auch in heißem Wasser.

0,1675 g Substanz gaben 8,6 ccm N bei 20° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}ON$:	Gefunden:
N	5,53	5,73 %.

Diphenyldibutylamin, $[C_6H_5.CH.(C_3H_7)]_2NH$.

Dickflüssiges, etwas brenzlich riechendes Öl, das sich leicht in Alkohol und Äther, wenig in Wasser löst. Das

Chlorhydrat, $C_{20}H_{27}N.HCl$,

kristallisiert aus Alkohol in derben Nädelchen, die bei 276° schmelzen; es ist in Alkohol und Wasser etwas schwerer löslich wie das Salz der entsprechenden Propylbase.

0,1983 g Substanz gaben 7,9 ccm N bei 18° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{28}NCl$:	Gefunden:
N	4,41	4,48 %.

Hydrobenzamid und Benzylmagnesiumchlorid.

Das beim Zerlegen der Magnesiumverbindungen resultierende Basengemenge wurde, nachdem der Aldehyd aus der sauren Lösung entfernt, der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit mittels Äther entzogen. Unter 15 mm Druck ergab sich als

I. Fraktion bei 174°—176°: Diphenyläthylamin 6,4 g.
II. Fraktion bei 266°—268°: Tetraphenyldiäthylamin 6,4 g.

Symmetrisches Diphenyläthylamin,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.CH.NH_2 \end{matrix},$$

ist zuerst von Leuckart und Janssen[1]) aus Desoxybenzoin und Ammoniumformiat gewonnen worden; es wurde nach unserer

[1]) Ber. 22, 1409.

Methode als helles, nicht unangenehm, gewürzig riechendes Öl erhalten, das ebenso wie sein Chlorhydrat (Schmelzp. 245°)[1] und Acetylderivat die von den genannten Forschern angegebenen Eigenschaften aufweist; auch bildete sich unter dem Einfluß der salpetrigen Säure der Diphenyläthylalkohol vom Schmelzp. 64°.

Tetraphenyldiäthylamin,

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.CH- \end{matrix}\right)_2 NH.$$

Das bei der Destillation des Basengemenges bei 16 mm zwischen 266°—268° übergehende Amin stellt ein zähflüssiges, bräunliches, brenzlich riechendes Öl dar. Aus verdünntem Alkohol setzt es sich in zu Büscheln vereinigten, weichen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 99°—100° gefunden wurde. Die Base ist sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, weniger in Alkohol und Gasolin, kaum in Wasser.

0,1895 g Substanz gaben 0,4546 g CO_2 und 0,091 g H_2O.
0,1995 g Substanz gaben 6,7 ccm N bei 18° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{28}H_{27}N$:	Gefunden:
C	89,13	88,89 %
H	7,16	7,31 „
N	3,71	3,78 „.

Tetraphenyldiäthylnitrosamin, $C_{28}H_{26}N.NO$.

Versetzt man die Lösung des Tetraphenyldiäthylamins in Eisessig mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Wasser und erwärmt die Flüssigkeit auf dem Dampfbad, so beginnt bei etwa 60°—70° das Nitrosamin in Nädelchen sich abzuscheiden. Umkristallisiert aus siedendem Alkohol bildet es schön seidenglänzende, lange, weiße Nadeln, die bei 153°—154° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, auch in Alkohol bei Siedetemperatur, weniger leicht in Äther.

0,1371 g Substanz gaben 8,7 ccm N bei 18° und 727 mm.

	Berechnet für $C_{28}H_{26}ON_2$:	Gefunden:
N	6,89	7,0 %.

[1] Vergleiche Konowalow, Ber. 28, 1860.

Hydrobenzamid und Phenylmagnesiumbromid.

4,8 g Magnesium wurden mit 31,6 g Brombenzol in ca. 100 ccm Äther bis zur Lösung am Rückflußkühler erwärmt und dann 20 g Hydrobenzamid eingetragen, wobei sich die Lösung kirschrot färbte. Die beim Abdestillieren des Äthers bleibende, braune, zähe Masse wurde noch eine Zeit lang auf dem Dampfbade erhitzt und dann in bekannter Weise mit Eiswasser und Salzsäure behandelt. Beim Durchleiten von Wasserdampf lieferte die saure Lösung neben Benzaldehyd etwas Diphenyl. Nachdem die Flüssigkeit alsdann alkalisch gemacht, ging

Benzhydrylamin, $(C_6H_5)_2CH.NH_2$,

über. Da dieses jedoch nur langsam durch Wasserdampf abgetrieben wird, empfiehlt es sich, die alkalische Lösung wiederholt mit Äther zu extrahieren. Ausbeute 8 g.

Die Base, durch Destillation gereinigt, konnte mit Hilfe ihres Chlorhydrats (Schmelzp. 270°) und Carbonats (Schmelzpunkt 92°) mit Benzhydrylamin identifiziert werden, auch entstand unter der Einwirkung von salpetriger Säure Benzhydrol.

Von den Salzen des Benzhydrylamins ist noch das in Wasser wie Alkohol ziemlich schwer lösliche Nitrat charakteristisch; es kristallisiert in derben Nadeln, die bei 197° schmelzen. Das Sulfat bildet ebenfalls derbe Nadeln vom Schmelzp. 210°. Das

Benzoylbenzhydrylamin, $(C_6H_5)_2.CH.NH.COC_6H_5$,

wurde in Nadeln vom Schmelzp. 172° gewonnen. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

0,179 g Substanz gaben 8 ccm N bei 14° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	4,88	5,12 %.

Benzolsulfonbenzhydrylamid, $(C_6H_5)_2CH.NH.SO_2.C_6H_5$.

Glänzende Nadeln, die sich ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Wasser wie in Natronlauge[1]) lösen. Schmelzp. 182°.

[1]) Vergleiche Hinsberg, Ber. 33, 3526.

0,182 g Substanz gaben 7,2 ccm N bei 16° und 736 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}O_2NS$:	Gefunden:
N	4,33	4,47 %.

Hydrobenzamid und α-Naphtylmagnesiumbromid.

Das aus dem Hydramid und der Grignard-Verbindung — es wurde auch hier die dreifach molekulare Menge in Anwendung gebracht — entstandene Anlagerungsprodukt wird durch Wasser nur langsam zerlegt, weshalb wir den Prozeß durch gelindes Erwärmen beschleunigten. Aus der angesäuerten Lösung wurden durch Wasserdampf neben Benzaldehyd erhebliche Mengen Naphtalin abgetrieben, die aus dem in erheblichem Überschuß angewandten Naphtylmagnesiumbromid entstanden. Dieser Überschuß an Grignard-Reagens wurde gewählt, um festzustellen, ob auch in diesem Falle die Addition eines dritten Moleküls möglich ist; für die Darstellung des unten beschriebenen Naphtylbenzylamins würde natürlich die für zwei Moleküle berechnete Quantität Magnesiumhalogenalkyl genügen.

Die von Benzaldehyd und Naphtalin befreite, saure Flüssigkeit wurde nun mit Ammoniak unter Zugabe von Salmiak übersättigt und mit Äther extrahiert. Schon bei geringem Einengen des ätherischen Auszug begann die Ausscheidung von flimmernden Kriställchen, die sich beim Abdestillieren des Solvens noch bedeutend vermehrten (Produkt A). Die von den Kristallen abfiltrierte Lösung hinterließ, nachdem der Äther vollkommen abdestilliert war, ein dickflüssiges Öl, das unter 15 mm Druck etwas über 255° als zähflüssiges, gelbes Produkt abdestillierte; es löste sich in Äther mit schwacher Petroleum-Fluoreszenz und kristallisiert aus dieser Lösung auf Zusatz von Gasolin in kleinen zu Warzen vereinigten Nadeln. Die Ausbeute aus 20 g Hydrobenzamid betrug 11 g.

Die Verbindung stellt das bisher noch nicht bekannte

α-Naphtylbenzylamin,

$$C_6H_5.CH.NH_2$$
$$\cdot$$
$$C_{10}H_7$$

dar. Die Base löst sich leicht in Alkohol und Benzol, in Wasser nur in Spuren. Schmelzp. 121°. Zur Analyse wurde das

Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}N.HCl$,

verwandt, das aus der Lösung der Base in Alkohol mittels alkoholischer Salzsäure in feinen, weißen Nadeln gefällt wird. Das Salz wird nur von siedendem Alkohol in größeren Mengen aufgenommen. Schmelzp. 275°.

0,1886 g Substanz gaben 0,0998 g AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}NCl$:	Gefunden:
Cl	13,17	13,17 %.

Wird das Chlorhydrat mit Nitritlösung in der Wärme behandelt, so entsteht das von Lehne[1]) und späterhin von Acree[2]) auf anderen Wegen erhaltene

Phenylnaphtylcarbinol,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!> CH.OH,$$

vom Schmelzp. 86°. — Das oben erwähnte Nebenprodukt (A) erwies sich bei der näheren Untersuchung als

Isoamarin

(2-Phenyl-4, 5-trans-Diphenyl-4, 5-dihydroimidazol),

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH-NH \\ | \qquad\quad \rangle C.C_6H_5. \\ C_6H_5.CH-N \end{matrix}$$

Es entstand bei der oben beschriebenen Operation in einer Menge von $5^1/_2$ g. Die heiß gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Brei von schneeweißen, verfilzten Nadeln, die bei 200° schmelzen. Das Produkt zeigt die in der Literatur[3]) für Isoamarin angegebenen Eigenschaften, auch ergab die Elementaranalyse die entsprechenden Zahlen.

0,1873 g Substanz gaben 0,577 g CO_2 und 0,1024 g H_2O.
0,1823 g Substanz gaben 15,8 ccm N bei 19° und 738 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2$:	Gefunden:
C	84,56	84,17 %
H	6,04	6,13 „
N	9,40	9,68 „.

---

[1]) Ber. 13, 359. [2]) Ber. 37, 625.
[3]) Vergleiche Beilstein, Ergänzungsb. III, S. 19.

Zur Identifizierung der fraglichen Base wurde ferner noch das Platinsalz dargestellt, das aus verdünnt alkoholischer Lösung in orangefarbenen Nädelchen zur Abscheidung kam, die bei 236°—237° unter Zersetzung schmolzen; in der Literatur ist angegeben 230°—240°.

0,208 g Substanz gaben 0,0386 g Pt.

	Berechnet für $C_{42}H_{38}N_4.PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	19,38	19,01 %.

Nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid behandelt, liefert die Base glatt das noch nicht beschriebene

Benzoylisoamarin, $C_{21}H_{17}N_2.CO.C_6H_5$.

Es löst sich schwer in Alkohol und fällt daraus in kurzen Nadeln nieder. Schmelzp. 288°.

0,1753 g Substanz gaben 11,3 ccm N bei 18° und 733 mm.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}ON_2$:	Gefunden:
N	6,97	7,17 %.

Im folgenden beschreiben wir kurz die mit Anishydramid gewonnenen Resultate. Da orientierende Versuche zeigten, daß dies Hydramid nur 2 Moleküle der Organomagnesiumverbindung aufzunehmen vermag, haben wir stets nur eine dementsprechende Menge angewandt, und zwar gingen wir jedesmal von 10 g Anishydramid aus. Das Reaktionsprodukt wurde wieder durch Wasser und Salzsäure zerlegt, der Aldehyd abgetrieben und dann die entstandenen Basen aus der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit mittels Äther aufgenommen.

Anisyläthylamin, $CH_3O.C_6H_4.CH(CH_3).NH_2$,

aus Anishydramid und Methylmagnesiumjodid. Die Base ging unter 12 mm Druck bei 127°—131° über als wasserhelles Öl von angenehm gewürzartigem Geruch. An der Luft erstarrt es bald durch Übergang ins Carbonat. Die Ausbeute betrug nur 3,3 g, hob sich auch bei einem zweiten Versuch nicht merklich. Versetzt man die Lösung der Base in Alkohol mit alkoholischer Salzsäure und fügt Äther hinzu, so schießt das

Chlorhydrat, $C_9H_{13}ON.HCl$,

in feinen verfilzten Nadeln an, die in Wasser wie Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 157° schmelzen.

0,1755 g Substanz gaben 11,9 ccm N bei 19° und 742 mm.
0,1877 g Substanz gaben 0,142 g AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{14}ONCl$:	Gefunden:
N	7,47	7,61 %.
Cl	18,93	18,70 „.

Das

Nitrat, $C_9H_{13}ON.HNO_3$,

kristallisierte aus der konzentrierten wäßrigen Lösung nach längerem Stehen in derben Nadeln, die bei 114° schmolzen.

0,1934 g Substanz gaben 23,2 ccm N bei 23° und 735 mm.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
N	13,08	13,06 %.

a-Phenyl-b-anisyläthyl-thioharnstoff,

$$C_6H_5.NH.CS.NHCH\begin{cases}CH_3\\C_6H_4.OCH_3\end{cases}.$$

Der Harnstoff setzte sich aus der alkoholischen Lösung des Anisyläthylamins nach Zusatz der molekularen Menge Phenylsenföl langsam in gelben Öltröpfchen ab, die beim Anreiben fest wurden und aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 125,5° anfielen.

0,2109 Substanz gaben 0,1742 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}ON_2S$:	Gefunden:
S	11,19	11,25 %.

α-Anisylpropylamin, $CH_3O.C_6H_4.CH(C_2H_5).NH_2$,

aus Anishydramid und Äthylmagnesiumjodid. Die Base ging unter 12 mm Druck zwischen 136°—140° als wasserhelles Öl über, dessen Geruch an den der eben beschriebenen Base erinnert und das im übrigen auch die starke Basizität der Äthylverbindung zeigt. Ausbeute 7 g. Das

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}ON.HCl$,

bildet feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol-Äther). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmelzp. 217°—218°.

0,1775 g Substanz gaben 0,124 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}ONCl$:	Gefunden:
Cl	17,62	17,38 %.

Das Nitrat, $C_{10}H_{15}ON.HNO_3$,

fällt beim Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure bald in Blättchen vom Schmelzp. 176° aus.

0,1965 g Substanz gaben 21,5 ccm N bei 19° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
N	12,28	12,34 %.

Ein besonders gutes Kristallisationsvermögen zeigt das saure

Sulfat, $C_{10}H_{15}ON.H_2SO_4$.

Es scheidet sich aus verdünnt schwefelsaurer Lösung in großen, glänzenden Nadeln ab. Schmelzp. 214°.

0,2262 Substanz gaben 0,1952 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_5NS$:	Gefunden:
S	12,17	11,85 %.

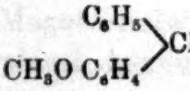
Benzoylanisylpropylamin, $C_{10}H_{14}ON.CO.C_6H_5$.

Das nach Schotten-Baumann gewonnene Benzoylderivat kristallisiert aus verdünntem Alkohol in zentimeterlangen glänzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Benzol, auch ziemlich leicht in Äther, nicht in Wasser. Schmelzp. 118°.

0,134 g Substanz gaben 6,4 ccm N bei 19° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}O_2N$:	Gefunden:
N	5,2	5,38 %.

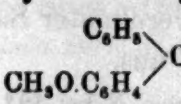
p-Methoxy-benzhydrylamin,



aus Anishydramid und Phenylmagnesiumbromid. Das Amin destillierte unter 12 mm Druck zwischen 202°—206° ab als helles Öl von angenehm aromatischem Geruch. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Wasser. Ausbeute 7 g. Das bereits von Hantzsch und Kraft[1]) dargestellte Chlorhydrat erhielten wir in feinen Nadeln, die einen um wenige Grade höheren Schmelzp. (194°) zeigten, bei der Acetylverbindung fanden wir den von genannten Forschern angegebenen Schmelzpunkt. Ohne Mühe läßt sich auch das Nitrat erhalten; es kristallisiert aus wäßriger Lösung in Blättern, die bei 164° schmelzen. Das

[1]) Ber. 24, 3512.

Benzoylmethoxybenzhydrylamin,



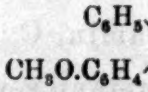
kommt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmelzpunkt 174° zur Abscheidung. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,1944 g Substanz gaben 7,6 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2N$:	Gefunden:
N	4,42	4,45 %.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit Nitrit, so entsteht glatt

p-Methoxybenzhydrol,



Das Carbinol läßt sich aus Wasser, von dem es in der Wärme ziemlich erheblich gelöst wird, umkristallisieren und wird so in weißen Nadeln vom Schmelzp. 58° gewonnen. Leicht löslich in Alkohol.

0,110 g Substanz gaben 0,3158 g CO_2 und 0,066 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	78,51	78,29 %
H	6,54	6,72 „.

II. Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Benzylidenalphylamine;

von

M. Busch und Ludwig Leefhelm.

In Gemeinschaft mit A. Rinck hat der eine von uns vor zwei Jahren[1]) das Verhalten der Grignard-Verbindungen gegen Schiffsche Basen studiert und hierbei gefunden, daß beide sich zu gleichen Molekülen zu vereinigen vermögen.

[1]) Ber. 38, 1761.

Das Magnesiumhalogenalkyl wird an der Kohlenstoffstickstoff-Doppelbindung aufgenommen:

$$R.CH:NR' + Mg\,Hal.\,R'' = \begin{matrix} R.CH.NR' \\ \cdot \quad \cdot \\ R'' \quad Mg\,Hal. \end{matrix}$$

Durch Wasser werden diese Additionsprodukte unter Bildung sekundärer Basen zerlegt:

$$\begin{matrix} RCH.NR' \\ \cdot \quad \cdot \\ R'' \quad Mg\,Hal. \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!CH.NHR' + Mg\,Hal.OH.$$

Während diese Reaktion bisher nur auf einige Benzylidenaniline Anwendung gefunden, haben wir sie nunmehr auf die von aliphatischen Aminen sich ableitenden Alkylidenbasen, Benzylidenmethyl- und -äthylamin, ausgedehnt. Der in Rede stehende Prozeß verläuft hier so glatt, daß die neuen sekundären Basen sich fast in theoretischer Ausbeute gewinnen lassen.

Bei den folgenden Versuchen wurden jedesmal 10 g der Benzylidenverbindung in Arbeit genommen, und zwar ließ man diese, in wenig Äther gelöst, zur ätherischen Lösung des in geringem Überschuß angewandten Grignardschen Reagens fließen. Der Äther wurde alsdann abdestilliert, der Rückstand noch einige Zeit auf dem Dampfbad erwärmt, mit Eiswasser und Salzsäure behandelt und die Flüssigkeit nunmehr mit Ammoniak übersättigt, event. unter Zusatz von etwas Salmiak behufs Lösung der Magnesiumsalze. Die entstandene Base wurde mit Äther extrahiert und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Die neuen sekundären Basen stellen durchweg farblose, meist schwach aromatisch riechende Öle dar, die ohne Zersetzung sieden und in Wasser beständige Salze bilden. Zur Analyse verwendeten wir die Chlorhydrate, die sich aus alkoholischer Lösung, event. unter Zuhilfenahme von Äther, ohne Mühe kristallinisch gewinnen ließen; sie wurden von Alkohol wie Wasser durchweg leicht aufgenommen.

Methyl-α-phenyläthylamin,

$$CH_3.NH.CH\begin{matrix} \diagup\, CH_3 \\ \diagdown\, C_6H_5 \end{matrix},$$

aus Benzylidenmethylamin und Methylmagnesiumjodid. Siedep. 87° unter 18 mm Druck, 184° bei 730 mm. Ausbeute: 10,5 g.

Chlorhydrat, $C_9H_{13}N.HCl$. Glänzende, farblose Nadeln. Schmelzp. 173°.

0,2039 g Substanz gaben 15,9 ccm N bei 29° und 743 mm.

	Berechnet für $C_9H_{14}NCl$:	Gefunden:
N	8,16	8,31 %.

Methyl-α-phenylpropylamin,

$$CH_3.NH.CH\begin{cases}C_2H_5\\C_6H_5\end{cases};$$

aus Benzylidenmethylamin und Äthylmagnesiumjodid. Siedep. 96° bei 20 mm Druck. Ausbeute: 11,4 g.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N.HCl$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 153°.

0,1882 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 18° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}NCl$:	Gefunden:
N	7,55	7,53 %.

Methylbenzhydrylamin
(as. Diphenyldimethylamin),
$CH_3.NH.CH(C_6H_5)_2$

aus Benzylidenmethylamin und Phenylmagnesiumbromid. Siedep. 168° unter 20 mm Druck. Ausbeute: 14,2 g. Das Öl erstarrt nach längerem Stehen zu einer festen Kristallmasse, die sich in den gebräuchlichen Solventien sehr leicht löst; aus der Lösung in Petroläther setzt es sich beim Verdunsten des Lösungsmittels als aus derben Kristallen bestehende Kruste an der Gefäßwandung ab. Schmelzp. 40°.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{15}N.HCl$. Glasglänzende, wasserhelle Nadeln, Schmelzp. 238°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,2012 g Substanz gaben 0,1228 g AgCl.

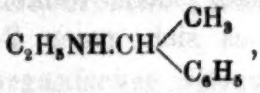
	Berechnet für $C_{14}H_{16}NCl$:	Gefunden:
Cl	15,2	15,1 %.

Nitrat, $C_{14}H_{15}N.HNO_3$. Löst man die Base in verdünnter Salpetersäure, so scheidet sich das Nitrat gern ölig ab; aus Alkohol fällt es aber kristallinisch und zwar in weißen Blättchen nieder. Schmelzp. 146°.

0,2039 g Substanz gaben 20,3 ccm N bei 25° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
N	10,77	10,83 %.

Äthyl-1-methylbenzylamin
(Äthyl-α-phenyläthylamin),



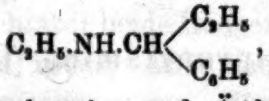
aus Benzylidenäthylamin und Methylmagnesiumjodid. Siedep. 90° bei 16 mm, 194° bei 728 mm Druck. Ausbeute: 9,8 g.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N.HCl$. Feine Nädelchen. Schmelzpunkt 201°.

0,1781 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 25° und 738 mm.
0,1593 g Substanz gaben 0,1214 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}NCl$:	Gefunden:
N	7,55	7,59 %
Cl	19,13	18,55 „.

Äthyl-α-phenylpropylamin,



aus Benzylidenäthylamin und Äthylmagnesiumjodid. Auffallenderweise war hier bei Anwendung äquimolekularer Mengen der Komponenten der Reaktionsverlauf ein sehr unvollkommener, erst bei einem großen Überschuß an Grignards Reagens (2 Mol.) wurde ein befriedigendes Resultat erzielt.

Siedep. 99° bei 20 mm, 207°—208° bei 729 mm Druck. Ausbeute: 11 g.

Chlorhydrat, $C_{11}H_{17}N.HCl$. Prismen oder Nadeln. Schmelzp. 180°.

0,246 g Substanz gaben 15,9 ccm N bei 19° und 736 mm.
0,1841 g Substanz gaben 0,131 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{18}NCl$:	Gefunden:
N	7,02	7,19 %
Cl	17,79	17,59 „.

Äthylbenzhydrylamin, $C_2H_5.NH.CH(C_6H_5)_2$,

aus Benzylidenäthylamin und Phenylmagnesiumbromid. Siedep. 175° bei 20 mm Druck. Bräunliches Öl, das sich nach längerem Stehen dunkelrot färbte. Ausbeute: 11 g.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{17}N.HCl$. Bei Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Äthylbenzhydrylamines färbte sich die Lösung chlorophyllgrün, während das Salz alsbald in derben, grünlichen Nadeln auszukristallisieren begann. Durch Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es sich ziemlich schwer löst, wird das Salz jedoch vollkommen weiß gewonnen, beim Erhitzen bräunt es sich gegen 240° und schmilzt bei 248° zusammen.

0,1686 g Substanz gaben 8,8 ccm N bei 25° und 738 mm.
0,2103 g Substanz gaben 0,1194 g AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}NCl$:	Gefunden:
N	5,66	5,65 %
Cl	14,34	14,03 „.

Das Nitrat, $C_{15}H_{17}N.HNO_3$, scheidet sich aus verdünnter Salpetersäure leicht ölig ab, aus Alkohol erhielten wir weiße Blättchen vom Schmelzp. 142°.

0,2024 g Substanz gaben 18,6 ccm N bei 20° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
N	10,22	10,26 %.

sym. α-α-Diphenyldipropylamin, $[C_6H_5.CH(C_2H_5)]_2NH$, aus Benzylidenphenylpropylamin, $C_6H_5.CH{:}N.CH(C_6H_5)C_2H_5$, und Äthylmagnesiumjodid. Die Benzylidenverbindung wurde aus dem in der voraufgehenden Arbeit erhaltenen α-Phenylpropylamin dargestellt, und zwar bezweckte der vorliegende Versuch, die Identität der resultierenden Base mit derjenigen nachzuweisen, die als zweites Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Hydrobenzamid (vergl. die voranstehende Abhandlung) angefallen war. Das Versuchsergebnis entsprach unserer Erwartung: Die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Basen ließ sich sowohl durch den Siedepunkt, wie mit Hilfe des Chlorhydrats und Thioharnstoffs einwandsfrei feststellen. Diese Synthese des Diphenyldipropylamins liefert zugleich ein gutes Beispiel, wie man die neuen Reaktionen zum Aufbau derart hochmolekularer Aminbasen verwerten kann.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Lausanne.

Über die Bildung organischer Nitroverbindungen durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung;

von

Heinrich Brunner und **Rudolf Mellet.**

Eine kurze Notiz in diesem Journal[1]), eingehendere Mitteilungen in der Chemiker-Zeitung[2]), enthielten einen Teil der Ergebnisse, zu welchen das Studium der Einwirkung von Königswasser und Bromkönigswasser einerseits, dasjenige von ammoniakalischer Silberoxydlösung andererseits auf Salicylsäure und Salicylaldehyd den Einen von uns unter Mitwirkung seiner Schüler geführt hatte: beide Reagentien ergaben dieselben Resultate und leiteten zu der Annahme einer Isosalicylsäure. Wenn auch bei Verwendung von Königswasser und Bromkönigswasser die Ursache der der Isosalicylsäure zugeschriebenen Reaktionen in nicht direkt nachweisbaren Spuren von Nitrokörpern gesucht werden konnte, so war doch damals die Annahme ausgeschlossen, daß ammoniakalische Silberoxydlösungen in ganz gleicher Weise wie Königswasser reagieren und durch Bildung von Nitroverbindungen einen Irrtum veranlassen würden. Die Annahme einer Isosalicylsäure war daher so lange gerechtfertigt, bis weitere Untersuchungen diesen Irrtum aufzudecken gestatteten. In Gemeinschaft mit Veillard gelang es dem Einen von uns[3]), durch Einwirkung einer ammoniakalischen Silberoxydlösung auf Salicylsäure sowohl als auch auf Salicylaldehyd eine stickstoffhaltige, die Indophenolreaktion in starkem Maße gebende Substanz zu isolieren, jedoch in so geringer Menge, daß es nicht möglich war, die Natur derselben

---

[1]) Dies Journ. [2] 65, 304.
[2]) Chem. Ztg. 1902, 511 und 1123.
[3]) Chem. Ztg. 1904, 1124.

näher festzustellen. Besser war der Erfolg mit der „Dibrom-isosalicylsäure", aus der es gelang, eine bei 140° schmelzende, Brom und Stickstoff enthaltende, gelbe Substanz abzuscheiden, aber ebenfalls in so ungenügender Menge, daß dieselbe eine quantitative Bestimmung nicht zuließ; immerhin erlaubten die Eigenschaften der Verbindung, dieselbe als 2,6-Dibrom-4-nitrophenol anzusehen. Damit war der Irrtum aufgeklärt und die Nichtexistenz der Isosalicylsäure erwiesen. In derselben Mitteilung findet sich die Angabe, daß es den Verfassern dieses Artikels gelungen war, gelegentlich des Studiums über Primula-Campher[1]), durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung auf m-Methoxylsalicylaldehyd unter, wie bei vor- und nachstehenden Reaktionen, sehr wechselnden, schwer festzustellenden Bedingungen eine in gelben Blättern kristallisierende, stickstoffreiche Verbindung vom Schmelzpunkt 95° zu erhalten. Die Eigenschaften derselben wiesen auf einen Nitrokörper hin, der durch Reduktion ein farbloses Amidoderivat gab. Quantitative Analysen mußten aber auch in diesem Falle wegen zu geringer Ausbeute unterbleiben.

Diese unerwartete Bildung von Nitroverbindungen durch ammoniakalische Silberoxydlösung forderte zu weiterem Studium auf und mußten wir selbstverständlich, den gemachten Erfahrungen Rechnung tragend, zu allererst unsere Aufmerksamkeit der Salicylsäure und ihrem Aldehyd zuwenden, um denjenigen Körper zu isolieren, der so intensiv demselben anhängt, daß es nur mit Mühe gelingt, ihn zu entfernen, und dessen unwägbare Spuren genügen, um die Eigenschaften der Salicylsäure in angegebener Weise zu verändern. Leider, wie schon früher, hat auch diese erneute Untersuchung in quantitativer Beziehung keinerlei erfreuliche Resultate ergeben. Die Bildung der Nitroverbindungen durch ammoniakalische Silberoxydlösung erfolgt — es war zu erwarten — in so geringer Menge, sie ist so außerordentlich beeinflußt, daß es kaum gelingt, die Bedingungen festzustellen, unter denen dieselbe am günstigsten verläuft; sie ist qualitativ gerade hinlänglich zutreffend, um durch ihr Auftreten Irrtümer herbeizuführen. Wir müssen uns an dieser Stelle darauf beschränken, nur die hauptsächlichsten Richtungen an-

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, 305.

zugeben, die zur Lösung der Frage eingeschlagen wurden und gleichzeitig bekennen, daß bis jetzt nur die Einwirkung auf Salicylaldehyd derartig durchgeführt werden konnte, um zu einem zweifellosen Resultate zu gelangen.

Wie früher, so verwandten wir auch jetzt zunächst die ursprüngliche Vorschrift von Tollens: 100 ccm Silbernitratlösung von 10% wurden mit 100 ccm einer 10 prozent. Lösung von Natriumhydrat versetzt, und dann tropfenweise Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt, bis der entstandene Niederschlag wieder gelöst war. Diese Lösung wurde mit 2 g Salicylaldehyd versetzt und dann so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich alles Silber als festes, metallisches Silber abgeschieden hatte. Im Verlaufe der Reaktion färbt sich die Flüssigkeit erst grün, dann intensiv blau und schlägt die blaue Farbe auf Zusatz von Säuren in Rot um. Nach dem Absetzen des Silbers wurde dasselbe von der Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und dann mit Äther extrahiert; nach dem Abdestillieren des letzteren wurde der Rückstand in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle digeriert und nach dem Abfiltrieren zur Kristallisation gestellt. Die sich ausscheidende Säure ist manchmal reine Salicylsäure, manchmal gibt sie die seinerzeit als für die Isosalicylsäure charakteristisch angeführten Reaktionen (Gelbfärbung mit Alkalien, blaues Destillat von Indophenol beim Erhitzen mit Natronkalk), ohne daß es gelänge, direkt Stickstoff nachzuweisen, während die Mutterlauge, je nach Verlauf der Reaktion, stickstoffhaltige Körper einschließt, deren Isolierung in reinem Zustande jedoch nicht möglich war.

Wir haben dann die Methode so verändert, daß die zwei-, drei- und vierfache Menge Aldehyd auf die gleiche Quantität Reagens zur Verwendung kam und konstatiert, daß bei der sechsfachen Aldehydmenge die Ausbeute an stickstoffhaltigen Produkten wesentlich abnimmt; die günstigsten Resultate wurden bei der Verwendung von 2,5 g Aldehyd auf die oben angegebene Menge der ammoniakalischen Silberoxydlösung erzielt. Was die Temperatur anbetrifft, so wurde deren Einfluß von Zimmertemperatur an, in Abständen von 10°—20°, bis zu der des Wasserbades (97°—98°) studiert, und letztere als die geeignetste erkannt. Sodann prüften wir den Einfluß der Zeitdauer auf

den Verlauf der Reaktion, indem 2, 4, 8, 10, 12 und 16 Stunden lang erhitzt wurde. Eine Zeitdauer von 10—12 Stunden erwies sich als die günstigste; wird länger erhitzt, so bilden sich viel teerartige Produkte. Endlich suchten wir den Einfluß der Natronlauge zu ermitteln. Zu dem Zwecke verwandten wir statt 100 ccm derselben erst 50, dann 35 ccm und ließen sie schließlich ganz fort, indem die Silbernitratlösung erst mit Ammoniakflüssigkeit gefällt und darauf mit derselben bis zur Lösung des Niederschlages versetzt wurde. Wie schon der Eine von uns mit Veillard beobachtete, erfolgt bei gänzlicher Abwesenheit von Natriumhydrat fast keine Bildung stickstoffhaltiger Körper und gleichzeitig eine sehr unvollständige Oxydation des Aldehyds.

Nach zahlreichen Versuchen erwies sich zunächst folgendes Verfahren als vorteilhaft: man versetzt 100 ccm der 10prozent. Silbernitratlösung erst mit 35 ccm einer 10prozent. Natriumhydratlösung, löst den Niederschlag in Ammoniak, fügt 2,5 g Salicylaldehyd hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade und läßt dann ganz allmählich so lange von der Natronlauge zufließen, bis der Aldehyd völlig oxydiert ist, was am Verschwinden seines Geruches sich erkennen läßt. Aus Beobachtetem ergab sich der Einfluß der Natronlauge und die Tatsache, daß ein allmähliches Einwirken derselben angezeigt ist; das führte uns zu folgender Methode, die wohl als die beste anzusehen ist:

200 ccm einer 10prozent. Silbernitratlösung werden mit 60 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spez. Gew. versetzt, 5 g Salicylaldehyd hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt; dann werden aus einem Tropftrichter 10 ccm 10prozent. Natriumhydratlösung tropfenweise (5 Tropfen in der Minute) unter häufigem Umschütteln zufließen gelassen. So arbeitend, färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkelbraun, ohne erst eine grüne und darauf eine blaue Färbung anzunehmen. Nach ungefähr 10 Stunden ist die Reaktion beendigt; man läßt erkalten, filtriert und versetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, extrahiert mit Äther, filtriert die ätherische Lösung und erhält nach dem Abdestillieren des Äthers eine rotbraune Masse unreiner Salicylsäure. Dieselbe wird in einer hinreichenden Menge (etwa 500 ccm) siedenden Wassers gelöst und die Lösung erkalten gelassen; es scheidet

sich noch unreine Salicylsäure ab, während ein Teil derselben mit den Nitroverbindungen in Lösung bleibt. Um aber die zu eingehenderem Studium allernotwendigste Menge letzterer zu gewinnen, mußten wir mindestens zehnmal die Operation wiederholen, alle Mutterlaugen vereinigen, so daß wenigstens 50 g Salicylaldehyd verarbeitet werden mußten. Man versetzt nun die Mutterlauge mit etwas Salzsäure (diese erleichtert die Extraktion), schüttelt mit Äther aus, destilliert denselben ab und nimmt den Rückstand in siedendem Wasser auf; es hinterbleibt ein braunes, teerartiges Öl, von dem abgegossen wird. Behufs leichterer Abscheidung der festen Körper wird die Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und einige Stunden lang der Ruhe überlassen; die sich abscheidenden Kristalle werden wieder in siedendem Wasser gelöst, mit Tierkohle digeriert, filtriert und zur Kristallisation gestellt. Es scheidet sich ein Gemenge von Salicylsäure mit Nitrosalicylsäure aus, das durch Umkristallisieren nicht zu trennen ist; folgender Weg führte zum Ziel: es wurden die Bariumsalze dargestellt. Zu dem Zwecke wurde das Rohprodukt mit Wasser zum Sieden erhitzt und mit Bariumcarbonat neutralisiert; die Flüssigkeit färbte sich intensiv gelb, sie wurde noch heiß abfiltriert und der fraktionierten Kristallisation unterworfen; es schieden sich zuerst die orangegelben Nadeln des Bariumsalzes der 3-Nitrosalicylsäure, dann die ebenso gefärbten, drusenartigen Prismen von 5-nitrosalicylsaurem Barium ab, während das leichter lösliche Bariumsalicylat in der Mutterlauge verblieb. Die Bariumsalze der Nitrosalicylsäure wurden sodann mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedenen Säuren durch Umkristallisieren gereinigt und durch folgende Eigenschaften charakterisiert.

3-Nitrosalicylsäure, $NO_2[3]C_6H_3[2](OH)COOH$, bildet weiße, glänzende Nadeln, die Kristallwasser enthalten, das sie schon beim Stehen über Schwefelsäure teilweise verlieren. Schmelzpunkt der wasserfreien Säure bei 144°. Gibt mit Eisenchlorid blutrote Färbung.

0,1276 g der bei 100° getrockneten Säure gaben 9,2 ccm N bei 19° und 712 mm.

	Berechnet für $C_7H_5NO_5$:	Gefunden:
N	7,65	7,72 %.

Aus 50 g Salicylaldehyd erhielten wir 0,2 g dieser Säure.

5-Ntrosalicylsäure, $NO_2[5]C_6H_3[2](OH)COOH$, weiße Nadeln, ohne Kristallwasser. Schmelzpunkt bei 228°. Gibt mit Eisenchlorid rote Färbung und beim Erhitzen mit Natronkalk die Indophenolreaktion (blaues Öl).

0,1726 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 19° und 712 mm.

	Berechnet für $C_7H_5NO_5$:	Gefunden:
N	7,65	7,76 %.

50 g Salicylaldehyd gaben 0,3 g dieser Säure.

Versuche, die mit Phenol, Benzaldehyd und Glucose angestellt wurden, um zu ersehen, ob dieselben mit ammoniakalischer Silberoxydlösung ebenfalls Nitroverbindungen geben würden, schlugen fehl. Wir haben sodann die eingangs erwähnte Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung auf m-Methoxylsalicylaldehyd wieder aufgenommen, ohne daß dieses erneute Studium imstande gewesen wäre, uns weiter als das erstemal[1]) zu führen. Wir begegneten denselben Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Reaktion, wie die vorstehend erwähnten, und wenn es auch gelang, eine gelb gefärbte, stickstoffhaltige m-Methoxylsalicylsäure zu erhalten, so stellten doch die ungünstigen Ausbeuten allen weiteren Forschungen bis jetzt unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Ebenso erging es uns mit der p-Oxybenzoësäure; wir konstatierten die Bildung eines Nitrokörpers, ohne ihn rein ausscheiden zu können. Und endlich versagten auch die, nach dem von dem Einen von uns mit Veillard gemachten Erfahrungen als sich am besten eignenden Substanzen, Dibromsalicylaldehyd und Dibromsalicylsäure. Wir erhielten, wie mit Veilhard, Nitroverbindungen, aber in so geringen Mengen, daß wir auf ein eingehenderes Studium verzichten mußten.

Die zulässigste Erklärung der vorliegenden Reaktion ist wohl die folgende: Eine direkte Nitrierung der Salicylsäure — oder des Salicylaldehydes nach erfolgter Oxydation — durch ammoniakalische Silberoxydlösung ist kaum anzunehmen. Wahrscheinlich aber bilden sich zuerst durch Einwirkung von Ammoniak auf die Salicylsäure die Aminosalicylsäuren, deren

[1]) Chem. Zeitg. 1904, 1124.

Oxydation zu Nitrosäuren durch das Silberoxyd erfolgt und dürften die Reaktionen durch eine katalytische Wirkung des Silbers erleichtert werden. Daß der Sauerstoff, besonders bei Gegenwart von Katalysatoren, Ammoniak in Nitrit verwandelt, ist altbekannt und wurde schon von Schönbein beobachtet, ebenso wie die Bildung von Nitrit in einer ammoniakalischen Silberoxydlösung; damit ist aber nicht angezeigt, daß durch Einwirkung letzterer organische Nitroverbindungen entstehen können und ist demnach der Nachweis dieser Reaktion ebenso unerwartet als interessant. Die Bildung der Nitroverbindungen im gegebenen Falle einer Oxydation vorher entstandener Aminokörper zuzuschreiben, findet eine Stütze in der von R. Kempf[1]) beobachteten Tatsache, daß Silbersuperoxyd Ammonsalze in Nitrate verwandelt. Marshall[2]) machte vor Kempf eine ähnliche Beobachtung beim Studium der Einwirkung von Silbersalzen auf Ammonpersulfat, schrieb aber die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure einer katalytischen Wirkung des Silbers zu. Die Annahme, daß durch die ammoniakalische Silberoxydlösung zunächst Aminokörper entstehen, findet ferner eine Bestätigung in der blauen Farbe bei der Einwirkung derselben auf Salicylsäure oder Salicylaldehyd. Die blaue Färbung weist auf Indophenolbildung hin; demnach würde aus der Salicylsäure Kohlendioxyd abgespalten, das gebildete Phenol amidiert und das entstandene p-Aminophenol wird mit einem andern Teil des Phenols durch Oxydation in Indophenol übergehen. Diese Anschauung gründet sich auf die von uns beobachtete Tatsache, daß ein Gemenge von Salicylsäure mit 5-Aminosalicylsäure, beim Behandeln mit Alkalipersulfat, unter Kohlendioxydentwicklung ebenso gut die Indophenolreaktion gibt wie Phenol mit p-Aminophenol und Alkalipersulfat. Wir verweisen ferner auf die von Veillard und dem Einen von uns[3]) gewonnenen Resultate bei der Einwirkung von Wasserstoff auf 5-Nitrosalicylsäure und Salicylsäure in alkalischer Lösung. Im Anschluß an diese Betrachtung über die vorübergehende Bildung der Aminosalicylsäure durch ammoniakalische Silberoxydlösung

[1]) Ber. **38**, 3963 (1905).
[2]) Chem. Centralbl. **1901**, I, 559.
[3]) Chem. Zeitg. **1902**, 1123.

sei noch an folgende Arbeiten erinnert, aus denen eine ähnliche Wirkung des Ammoniaks auf organische Verbindungen hervorgeht. Scichilone und Denaro[1]) erhielten durch Destillation eines Gemisches von Mannit und Salmiak das Mannitin, eine stickstoffhaltige Base. Tanret[2]) stellte aus Traubenzucker und Ammoniak Diazine dar, die er „Glucosine" nannte und Brandes und Stoehr[3]) gewannen bei der gleichen Reaktion Pyrazin und dessen Homologe. Windhaus und Knop[4]), die an Stelle des Ammoniaks das stärker dissoziierte Zinkhydroxyd-Ammoniak verwandten, überführten den Traubenzucker in Methylimidazol (Methylglyoxalin).

Versuche, die wir anstellten, auf ähnliche Weise direkt die Bildung von Aminosalicylsäure durch Einwirkung von Ammoniak auf Salicylsäure herbeizuführen, scheiterten. Wir versetzten 10 g Salicylsäure mit aus 10 g Zinksulfat dargestelltem Zinkhydroxydammoniak und ließen das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Masse färbte sich erst gelb, dann braun und schließlich schwarz; es bildeten sich also, wie mit ammoniakalischem Silberoxyd, humusartige Nebenprodukte. Wir konnten aber weder Amino- noch Nitrosalicylsäure in dem Einwirkungsprodukt nachweisen.

Ebenso war es nicht möglich, durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberoxydlösung auf 5-Aminosalicylsäure die entsprechende Nitrosäure zu erhalten, da die Reaktion sofort zu weit ging unter Bildung brauner Massen, aus denen kein analysierbarer Körper abzuscheiden war. Diese negativen Resultate finden in dem Vorhergehenden ihre Erklärung. Daß aber durch Oxydation von Aminoderivaten Nitroverbindungen entstehen, ist bekannt und erinnern wir nur noch an die Arbeiten von Prudhomme[5]), sowie Bamberger und F. Meinberg[6]), denen es gelang, Anilin durch Oxydation mit Chlorkalk resp. Kaliumpermanganat in Nitrobenzol überzu-

[1]) Ber. 16, 426 (1883).
[2]) Bull. Soc. chim. [2] 44, 103.
[3]) Dies Journ. [2] 54, 481 (1896).
[4]) Ber. 38, 1166.
[5]) Bull. Soc. chim. [3] 7, 621.
[6]) Ber. 26, 496 (1893).

führen. O. Fischer und Troost[1]) oxydierten Aminbasen mit Natriumsuperoxyd in die entsprechenden Nitroverbindungen, und der eine von uns erhielt mit L. Pelet[2]) durch Einwirkung von Chlorkalklösung auf Phenylhydrazin, Nitrobenzol, Azobenzol, Anilin und Benzol, sowie Wuster[3]), der als Einwirkungsprodukte von Wasserstoffsuperoxyd auf Phenylhydrazin Diazobenzolimid und Benzol und als Oxydationsprodukt von Wasserstoffsuperoxyd auf Hydroylamin Salpetersäure erhielt.

Über die quantitative Bestimmung der Chlorate, Bromate, Jodate und Perjodate mittels Formaldehyd, Silbernitrat und Kaliumpersulfat;

von

Heinrich Brunner und **Rudolf Mellet.**

Bereits im Jahre 1904 berichtete der Eine von uns[4]) über die Einwirkung organischer Substanzen (Formaldehyd, Acetaldehyd, Äthylalkohol, Methylalkohol, Glycerin, Traubenzucker, Essigsäure, Salicylsäure usw.) auf eine wäßrige Lösung von Chloraten, Bromaten und Jodaten in Gegenwart von Silbernitrat und Kaliumpersulfat und teilte, in Gemeinschaft mit G. Messow, mit, daß diese Reaktion sich vorzüglich zu einer quantitativen Bestimmung der betreffenden Salze eigne, und daß vergleichende Versuche den Formaldehyd als die geeignetste organische Verbindung für dieselbe erkennen ließen.

Die damals angewandte Methode war folgende: 0,2 g Substanz wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew., 0,3 g Silbernitrat, 3 g Kaliumpersulfat versetzt, auf 80°—90° erwärmt, mit Formaldehyd bis zur völligen Ausscheidung des Halogensilbers versetzt und, um

---

[1]) Ber. **26**, 3083 (1893).
[2]) Ber. **30**, 284 (1897).
[3]) Ber. **20**, 2633 (1887).
[4]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. **1904**, 225.

letztere zu erleichtern, wurden noch 5 ccm Alkohol zugefügt. Die gravimetrischen Bestimmungen ergaben:

				Gefunden:	Ber.:	
0,2 g	Kaliumchlorat	gaben	0,2320 g AgCe	28,65	28,91 %	Chlor.
0,1526 g	Natriumbromat	„	0,1890 g AgBr	52,68	52,95 %	Brom
0,22 g	Jodsäure	„	0,2925 g AgJ	71,81	72,15 %	Jod.

Es wurde ferner mitgeteilt, daß die gravimetrische Methode vorteilhaft durch die volumetrische nach Volhard ersetzt werden kann, indem man wie vorhergehend angezeigt arbeitet, das feste Silbernitrat durch $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung ersetzt, und den Überschuß des letzteren mittels einer $^1/_{10}$ Normalkaliumsulfocyanatlösung und Eisenalaun als Indikator titriert. Eine Kaliumchloratbestimmung ergab 28,63 % Chlor statt 28,91 %. Selbstverständlich erlaubt die Methode, gleichzeitig die Bestimmung der Alkalichloride, Alkalibromide und Alkalijodide in Betracht zu ziehen. In diesem Falle werden natürlich in einer Probe die Chloride, Bromide und Jodide direkt mit Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator titriert und in einer anderen die Chlorate usw. nach der angeführten Vorschrift.

Nachstehende, von L. Frenkel ausgeführte Analysen sind ein weiterer Beweis des Wertes der Methode.

Gravimetrische Bestimmungen:

				Gefunden:	Ber.:	
0,1062 g	Kaliumchlorat	gaben	0,1234 g AgCl	28,74	28,91 %	Chlor.
0,1019 g	Kaliumbromat	„	0,1146 g AgBr	47,85	47,85 %	Brom.
0,1036 g	Kaliumjodat	„	0,1140 g AgJ	59,45	59,29 %	Jod.

Volumetrische Bestimmungen:

			$^1/_{10}$-N.-Silbernitratlösung:	Gef.:	Ber.:	
0,10 g	Kaliumchlorat	erforderten	8,1 ccm	28,75	28,91 %	Chlor.
0,1473 g	Kaliumbromat	„	8,8 „	47,79	47,85 %	Brom.
0,1036 g	Kaliumjodat	„	4,85 „	59,45	59,29 %	Jod.
0,1010 g	„	„	4,7 „	59,09	59,29 %	„
0,1014 g	„	„	4,75 „	59,48	59,29 %	„
0,1132 g	„	„	5,3 „	59,47	59,29 %	„
0,1006 g	„	„	4,7 „	59,33	59,29 %	„

Gemische mit Alkalihaloiden:

		Gef.:	Ber.:
0,2196 g Kaliumbromid mit	0,2125 g Kaliumbromat:	50,63	50,82 % KBr.
0,2196 g „	„ 0,2125 g „	49,04	49,18 % $KBrO_3$.
0.2164 g Kaliumjodid	„ 0,2112 g Kaliumjodat:	50,85	50,61 % KJ.
0,2164 g „	„ 0,2112 g „	49,04	49,39 % KJO_3.

Versuche, diese Methode auch zur Bestimmung der Perchlorate zu verwenden, schlugen fehl, — selbst bei Verwendung von Hydroxylamin und Hydrazin, — wohl aber eignet sie sich sehr gut zur Bestimmung der Perjodate, wie aus nachstehenden Beleganalysen hervorgeht:

	$^1/_{10}$-N.-Silbernitratlösung:	Gef.:	Ber.:
0,1012 g Kaliumperjodat erforderten	4,4 ccm	55,20	55,17 % Jod.
0,1059 g „ „	4,6 „	55,16	55,17 % „

Bei Beginn dieser Arbeit war uns diejenige entgangen, welche von B. Grützner[1]) unter dem Titel „Über Formaldehyd als Reduktionsmittel und über eine neue quantitative (maßanalytische) Bestimmung desselben“ erschienen war. In dieser Arbeit bestimmt Grützner zunächst den Formaldehyd mittelst Kaliumchlorat und dann umgekehrt letzteres — und auch das Kaliumbromat — mittels Formaldehyd bei Gegenwart von Silbernitrat und Salpetersäure. Wie Grützner erkannte, eignet sich seine Methode speziell zur Bestimmung der Chlorate, vorausgesetzt, daß man im geschlossenen Gefäße arbeitet, da sonst Chlorverlust eintritt; weniger leicht vollführt sich diejenige der Bromate, und die Bestimmung der Jodate versagte Grützner vollständig. Die Persulfatmethode bietet daher verschiedene Vorteile: einmal, weil sie mit größter Leichtigkeit auch die Bestimmung der Bromate und Jodate zuläßt und sodann, weil sie die Möglichkeit des Arbeitens in offenen Gefäßen bietet. Erhitzt man Chlorate mit Silbernitrat, Salpetersäure und Formaldehyd in offenen Gefäßen, so entweicht Chlor, das durch Entfärbung eines mit Fuchsinlösung getränkten Papierstreifens erkannt werden kann; versetzt man aber gleichzeitig mit Kaliumpersulfat, so wird die Chlorent-

[1]) Archiv der Pharmacie 1896, 634.

wicklung beseitigt. Wie Grützner nachwies, beruht die Reaktion auf der Einwirkung freigemachter Chlorsäure, da wohl bei Gegenwart von Salpetersäure, nicht aber ohne dieselbe aus Silbernitrat Chlorsilber ausgeschieden wird, so daß das Chlorat als solches nicht zur Wirkung kommt; ohne Gegenwart von Silbernitrat entweicht Chlor und Kohlendioxyd, da die Chlorsäure nicht sofort in Salzsäure zerfällt, sondern erst in niedere Oxydationsstufen, die dann durch weitere Zersetzung zur Bildung von Chlor Gelegenheit geben, das die gebildete Ameisensäure unter Bildung von Kohlendioxyd und Salzsäure zersetzt. Bei Gegenwart von Silbernitrat erfolgt nach Grützner die Reaktion nach der Gleichung:

$$HClO_3 + 3CH_2O + AgNO_3 = 3CH_2O_2 + AgCl + HNO_3.$$

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich die Notwendigkeit des Arbeitens in geschlossenen Gefäßen, in denen ein Teil des Chlors vielleicht noch durch die Reaktionen

1. $2AgNO_3 + Cl_2 + H_2O = AgCl + AgOCl + 2HNO_3$

und

2. $3AgOCl = 2AgCl + AgClO_3$

zurückgehalten wird. Bei gleichzeitiger Verwendung von Kaliumpersulfat tritt ein Chlor- eventuell Brom- oder Jodverlust nicht ein, da das sich aus Persulfat bildende Ozon, oder wie Kämpf[1]) nachwies, das sich bei Gegenwart von Silbersalzen bildende Silbersuperoxyd das Chlor zu Chlorsäure oxydiert, die dann, wie weiter unten angegeben wird, mit dem Kaliumpersulfat reagiert; da nun aber Kämpf gleichfalls, wie schon früher Traube, nachwies, daß bei höherer Temperatur (70°) die Persulfate mit verdünnter Schwefelsäure eine hydrolytische Zersetzung in Schwefelsäure und Carosche Säure und weiterhin letztere in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd erleidet, so könnte vielleicht auch letzteres die Halogenentwicklung verhindern, nach der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O_2 = 2HCl + O_2.$$

Wir sind der Frage, ob ein Eingreifen des aus Persulfat gebildeten Wasserstoffsuperoxydes anzunehmen sei, näher getreten und stellten zur Lösung derselben folgende Versuche an, zu

---

[1]) Ber. 38, 3967 (1905).

denen Jodate gewählt wurden, weil bei ihnen die Reaktion am schwierigsten erfolgt und es ohne Persulfat nicht gelingt, das sich neben dem Jodsilber bildende Silberjodat zu entfernen. Zur Erkennung und Trennung des Silberjodates vom Silberjodid verwendeten wir Ammoniakflüssigkeit, die das Jodat leicht aufnimmt. Die in nachstehenden Versuchen zur Verwendung gelangten Mengen waren:

Auf eine Lösung von 0,1 g Kaliumjodat, oder Kaliumperjodat in 10 ccm $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung, 10 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., wurden 5 ccm Formaldehyd (40 prozent.), bezw. 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd (30 prozent.) oder 2 g Kaliumpersulfat verwendet. Das Ergebnis war folgendes:

Kaliumjodat + Formaldehyd: unvollständige Umwandlung in Jodid.

Kaliumjodat + Formaldehyd + Wasserstoffsuperoxyd: es entweicht anfangs Jod und hinterbleibt viel Silberjodat und etwas Jodid.

Kaliumjodat + Wasserstoffsuperoxyd: die Reduktion vollzieht sich schneller als die vorhergehende, ist aber ebenfalls unvollständig, da viel Silberjodat zurückbleibt.

Kaliumjodat + Formaldehyd + Persulfat: vollständige Reduktion des Jodates zu Jodid.

Kaliumjodat + Persulfat: keine Reduktion zu Jodid; es bildet sich Silbersuperoxyd.

Kaliumperjodat + Formaldehyd: unvollständige Reduktion zu Jodid.

Kaliumperjodat + Formaldehyd + Persulfat: vollständige Reduktion zu Jodid.

Kaliumperjodat + Formaldehyd + Wasserstoffsuperoxyd: es entweicht Jod und hinterbleibt Silberjodat.

Kaliumperjodat + Wasserstoffsuperoxyd: die Reaktion verläuft sehr schnell, ist aber unvollständig, da Silberjodat zurückbleibt.

Wir schließen aus diesen Reaktionen, daß das Persulfat nicht infolge von Zersetzung in Wasserstoffsuperoxyd eingreift, was dadurch bestätigt wird, daß bei Verwendung von Persulfat ohne Formaldehyd weder Chlorate noch Jodate oder Perjodate reduziert werden und sich Silbersuperoxyd ausscheidet, dessen Bildung diejenige von Wasserstoffsuperoxyd ausschließt; fügt man alsdann Formaldehyd hinzu, so verschwindet das Silbersuperoxyd sofort, das gebildete Silberjodat verwandelt sich aber nicht in Jodid, woraus sich ergibt, daß Jodat und Persulfat gleichzeitig bei Gegenwart von Formaldehyd einwirken müssen, womit die Bildung von Silbersuperoxyd verhindert wird; ohne Persulfat scheint ein Gleichgewichtszustand die Reaktion zu

hemmen. Das Wasserstoffsuperoxyd reagiert demnach insofern anders als das Persulfat, als es sofort einen Teil des Jodates oder Perjodates (ohne Formaldehyd) reduziert, selbstverständlich ohne Silbersuperoxyd zu bilden; kommen aber Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd gleichzeitig zur Wirkung, so findet leicht Jodverlust statt. Es ergibt sich daher, um das Gesagte nochmals zusammen zu fassen, daß eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der hier besprochenen Reaktion nicht erfolgt, da das Persulfat Silbersuperoxyd bildet und, allein verwendet, Jodate nicht reduziert.

Eine weitere Umsetzung des Persulfates, die hier in Betracht gezogen werden mußte, ist diejenige, die es in wäßriger Lösung in Ozon und Kaliumdisulfat erleidet. Ein Versuch schien die Annahme zu rechtfertigen, daß das Kaliumdisulfat — oder die Schwefelsäure — die bei der Verwendung von Kaliumpersulfat zur Wirkung kommende Substanz sei. Nachstehende analytische Daten beweisen, daß dem nicht so ist. Bei diesen Bestimmungen kamen stets auf die betreffende, in 20 ccm Wasser gelöste Menge von Chlorat, Bromat oder Jodat 15 ccm $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung, 5 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., 5 ccm Formaldehyd und wechselnde Mengen von Kaliumdisulfat oder Schwefelsäure. Die Reaktion erfolgt in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase auf einer kleinen Flamme; nach Vollendung derselben wird der Überschuß von Silbernitrat mit Kaliumsulfocyanat tritriert.

1. Versuche mit Kaliumdisulfat:

		$KHSO_4$	$^1/_{10}$-N.-Silbernitratlösung:	Gef.:	Ber.:	
0,1073 g	Kaliumchlorat	2 g	8,5 ccm	28,08	28,91 %	Chlor.
0,1024 „	„	5 „	7,95 „	27,52	28,91 „	„
0,100 „	„	10 „	7,75 „	27,47	28,91 „	„
0,10 „	Kaliumbromat	2 „	5,65 „	45,18	47,85 „	Brom.
0,10 „	„	10 „	5,5 „	43,98	47,85 „	„
0,10 „	Kaliumjodat	2 „	4,54 „	57,64	59,29 „	Jod.
0,10 „	„	10 „	4,48 „	56,88	59,29 „	„

2. Versuche mit Schwefelsäure:

		H_2SO_4				
0,1041 g	Kaliumchlorat	2 ccm	8,15 ccm	27,75	28,91 %	Chlor.
0,10 g	Kaliumbromat	2 „	5,48 „	43,82	47,85 „	Brom.
0,10 g	Kaliumjodat	2 „	4,52 „	57,39	59,29 „	Jod.

3. Versuche mit Kaliumdisulfat und Schwefelsäure:

		$KHSO_4$	+ H_2SO_4	$^1/_{10}$-N-Silbernitratlösung:	Gef.:	Ber.:	
0,10 g	Kaliumchlorat	2 g	1 ccm	7,8 ccm	27,65	28,91 %	Chlor.
0,10 „	„	10 „	2 „	7,77 „	27,54	28,91 „	„
0,10 „	Kaliumbromat	2 „	1 „	5,49 „	43,89	47,85 „	Brom.
0,10 „	„	10 „	2 „	5,46 „	43,66	47,85 „	„
8,10 „	Kaliumjodat	2 „	1 „	4,38 „	55,61	59,29 „	Jod.
0,10 „	„	10 „	2 „	5,72 „	54,34	59,29 „	„

Es blieb nur noch übrig, die Einwirkung von Formaldehyd allein auf Chlorate, Bromate und Jodate zu studieren. Wie schon oben angegeben, bestätigte unsere Untersuchung der Chlorate und Bromate die Beobachtungen Grützners, nicht aber diejenige der Jodate und können wir uns nicht recht Aufschluß über diese Divergenzen geben, indem nach Grützner die Jodsäure selbst beim Kochen mit Formaldehyd nicht reduziert wird.

Was die zu der Reduktion der Chlorate usw. nötige Menge Formaldehyd anbetrifft, so können die nach oben gegebener Gleichung erforderlichen 3 Teile Formaldehyd auf 4 Teile Kaliumchlorat wegen der Flüchtigkeit des Aldehydes beim Arbeiten in offenen Gefäßen der Praxis nicht entsprechen. Die Analysen wurden, wie die vorhergehenden, maßanalytisch vollzogen.

	$^1/_{10}$-N-Silbernitratlösung:	Gef.:	Ber.:	
0,10 g Kaliumchlorat + 5 ccm Formaldehyd erforderten	7,75 ccm	27,74	28,91 %	Chlor.
0,10 g Kaliumbromat + 5 ccm Formaldehyd erforderten	5,2 „	41,58	47,85 „	Brom.
0,20 g Kaliumjodat + 5 ccm Formaldehyd erforderten	4,3 „	54,59	59,29 „	Jod.

Diese nicht befriedigenden Resultate sind, wie bei den Chloraten und Bromaten, teilweise einem Verluste an Chlor resp. Brom, teils — bei den Jodaten — einer unvollständigen Reduktion zuzuschreiben. Ein Zusatz von Persulfat verhindert beides. Jedenfalls ist ein zu großer Uberschuß von Formaldehyd zu vermeiden, da in diesem Falle die Reaktion durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Formaldehyd zu stör-

misch wird. Aus nachstehenden, bei Gegenwart von Persulfat ausgeführten Analysen

		Persulfat	Formaldehyd	$^1/_{10}$-N-Silbernitratlösung:	Gef.:	Ber.:	
0,1029 g	Kaliumchlorat	1 g	2 ccm	8,35 ccm	28,76	28,91 %	Chlor.
0,1029 „	„	1 „	1 „	8,37 „	28,83	28,91 „	„
0,1029 „	„	1 „	0,5 „	7,85 „	27,04	28,91 „	„

ergibt sich, daß auf ungefähr 0,1 g Chlorat oder Bromat mindestens 1 ccm Formalaldehyd nötig ist; theoretisch sollte diese Menge auch für Jodate genügen, da deren Reduktion jedoch schwieriger erfolgt, nimmt die Reaktionsdauer $\overline{JO_3} \rightarrow \overline{J}$ längere Zeit in Anspruch und erheischt eine größere Mengen, z. B. 5 ccm Formaldehyd auf 0,1 g Jodat oder Perjodat.

Aus Vorstehendem ergibt sich folgende Vorschrift zur maßanalytischen Bestimmung der Chlorate, Bromate, Jodate und Perjodate.

Ungefähr 0,1 g des Salzes wird in 20 ccm Wasser in einem Becherglase, das während der Reaktion mit einem Uhrglase bedeckt ist, gelöst, mit 10—20 ccm $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung, 5 ccm Salpetersäure von 1,4 spezifischem Gewicht, 1 g Kaliumpersulfat und 1 ccm Formalaldehyd erwärmt. Für Jodate und Perjodate sind 2 g Persulfat und 5 ccm Formaldehyde erforderlich. Zur Chlorbestimmung genügt die Wärme des Wasserbades, für Bromate, Jodate und Perjodate erhitzt man über einer kleinen Flamme bis zur völligen Oxydation des Aldehyds, die am Verschwinden des Geruches erkannt wird. Man läßt erkalten, versetzt mit einigen Kubikzentimeter Eisenalaunlösung und titriert das überschüssige Silbernitrat mit Kaliumsulfocyanatlösung.

Beleganalysen:

		$^1/_{10}$-N-Silbernitratlösung:	Gef.:	Ber.:	
0,1041 g	Kaliumchlorat erforderten	8,45 ccm	28,77	28,91 %	Chlor.
0,1790 „	„ „	14,6 „	28,91	28,91 „	„
0,10 „	„ „	8,1 „	28,71	28,91 „	„
0,10 „	Kaliumbromat „	5,98 „	47,81	47,85 „	Brom.
0,10 „	„ „	5,99 „	47,89	47,85 „	„
0,1073 „	Kaliumjodat „	5,0 „	59,17	59,29 „	Jod.
0,0924 „	„ „	4,31 „	59,22	59,29 „	„
0,10 „	Kaliumperjodat „	4,35 „	55,23	55,17 „	„

Diese Resultate lassen nichts zu wünschen übrig und die Methode ist ebenso einfach als schnell ausführbar. Welche Wirkung äußert aber bei derselben das Persulfat? Bei der Schwierigkeit, die Phasen der Reaktion zu verfolgen, und nach den angestellten Versuchen ist anzunehmen, daß nicht seine Umsetzungsprodukte Ozon, Kaliumdisulfat oder Wasserstoffsuperoxyd, sondern die Überschwefelsäure, resp. ihre Salze, als solche in die Reaktion eingreift und scheint uns die einfachste Erklärung unter den möglichen die zu sein, welche Schönbein mit dem Vorgang der chemischen Polarisation des Sauerstoffes bezeichnete, wonach er in den Ozoniden negativ, in den Antozoniden positiv polarisierten Sauerstoff annimmt. Nach Traube ist die Überschwefelsäure als ein Antozonid aufzufassen, das mit der Chlor-, Brom- und Jodsäure als Ozoniden gleichzeitig atomistischen Sauerstoff abgibt. Läßt man Persulfat, z. B. auf Jodsäure, einwirken, so erfolgt zwar keine Reduktion zu Jodid, wohl aber, wenn man Formaldehyd hinzufügt; der Sauerstoff des Ozonides oxydiert dann den Wasserstoff, derjenige des Antozonides das Carbonyl des Formaldehyds, so daß letzterer sozusagen bei seiner Oxydation die Jodsäure und Überschwefelsäure in den Oxydationsprozeß hineinzieht[1]), wie letzteres von Bodländer bei den Oxydationen im Organismus angenommen wird. Auch kann durch die Vermehrung der Reaktionswärme, welche die Oxydation des Aldehyds begleitet, die chemische Wirkung unterstützt werden. So erklärt es sich z. B. auch, weshalb verdünnte Schwefelsäure mit Braunstein oder Kaliumpermangat keinen Sauerstoff entwickelt; fügt man aber Oxalsäure hinzu, so wird dieselbe sofort oxydiert, weil die Reaktionswärme um die Verbrennungswärme der Oxalsäure zunimmt. Unsere Annahme der chemischen Polarisation des Sauerstoffs dürfte auch die außerordentlich energische Oxydationswirkung eines Gemisches von Kaliumpersulfat und Kaliumpermanganat, das von dem Einen[2]) von uns zuerst behufs Verbrennung organischer Körper angewendet wurde, erklären. Adolf Baeyer[3]) empfahl später in ähnlicher Weise

[1]) Sammlung chem. u. techn. Vorträge, Bd. III, 483.
[2]) Brunner, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1897, S. 280.
[3]) Ber. 33, 2496 (1900).

ein Gemisch von Kaliumpermangat mit Caroscher Säure und verdünnter Schwefelsäure. Eine weitere Bestätigung der ausgesprochenen Ansicht dürfte darin zu suchen sein, daß, sobald bei der hier in Betracht kommenden Reaktion sich Silbersuperoxyd — ein Ozonid — bildet, keine Reduktion des Jodats zu Jodid stattfindet. Der Umstand, daß das Wasserstoffsuperoxyd, trotzdem es ein Antozonid ist, das Persulfat nicht vorteilhaft ersetzen kann, beruht jedenfalls auf der zu energischen Wirkung desselben, wie das aus dem Freiwerden des Jods zu Beginn der Reaktion hervorgeht. Ob bei geänderten Bedingungen ein derartiger Ersatz möglich wird — was jedenfalls weniger praktisch wäre — glaubten wir nicht in den Bereich unserer Untersuchung hineinziehen zu dürfen, da dieses Gebiet bereits von Jannasch bearbeitet wird. Die hier ausgesprochene ältere Anschauung wird zwar, unter anderem, jetzt meistens vom thermochemischen Gesichtspunkt aus betrachtet und erklärt; und manche Tatsachen, z. B. die Überführung des Antozonides Bariumsuperoxyd in das Ozonid Acetylsuperoxyd widersprechen ihr, sie erscheint uns aber dennoch im gegebenen Falle als die plausibelste.

Über ω-ω'-Dibrom- und Dichlordicarboxylglutarsäureester und die leichte Bildung von Cyclotrimethylenderivaten aus dem ersteren;

von

Max Guthzeit und **Martin Lobeck.**[1])

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.)

Der Dicarboxylglutarsäureester (ω_2-ω_2'-Propantetracarbonsäureester), den man auch als Methylenmalonester $(ROCO)_2$. CH-CH_2-CH-$(COOR)_2$, auffassen kann, ist gemäß dieser Betrachtungsweise und zugleich auch seiner bequemen und ergiebigen Darstellungsmethode[2]) wegen schon vielfach Gegenstand des vergleichenden Studiums mit dem Malonsäureester selbst gewesen.

So wurden Untersuchungen über die Bildung von Alkyl-[3]) und Acylsubstitutionsprodukten,[4]) ferner über die Einwirkung von Ammoniak[5]) und Anilin angestellt.

Die vorliegende Abhandlung berichtet nun über das dem Malonsäureester fast analoge Verhalten gegenüber Brom und Chlor.

Noch während der Bearbeitung dieser Aufgabe erschien eine Mitteilung von F. W. D. Gregory und W. H. Perkin[6]), nach welcher von ihnen der Dibromdicarboxylglutarsäureäthylester dargestellt war und seine Umsetzung mit Natriumdicarboxylglutarsäureester zur Bildung von Cyclohexamethylenderivaten geführt hatte.

---

[1]) Inaug.-Dissert. 1905.
[2]) Guthzeit u. Dressel, Ann. Chem. 256, 174 (1889).
[3]) Ebenda.
[4]) Guthzeit u. Jahn, dies. Journ. [2] 66, 1 (1902).
[5]) Guthzeit u. Engelmann, daselbst 66, 104 (1902).
[6]) Chem. Soc. 83, 780 (1903) u. Chem. Centralbl. 1903, II, 201.

Unter diesen Umständen mußte natürlich eine Verständigung über die beiderseitigen Forschungsziele angebahnt werden und Herr Perkin überließ uns freundlichst die weitere Untersuchung der betreffenden Halogensubstitutionsprodukte.

Wir hatten als Ausgangsmaterial für die beabsichtigten Studien den gut kristallisierenden Methylester der Dicarboxylglutarsäure gewählt. Bei der obwaltenden Sachlage schied selbstverständlich aus unserem Arbeitsprogramm das Studium der von den englischen Forschern verfolgten Reaktion aus. Von einem gewissen Interesse erschien es nur, die dort mit den Äthylestern erhaltenen interessanten Cyclohexamethylenderivate in ihren Eigenschaften mit den aus den Methylestern entstehenden zu vergleichen.

Hierbei kamen wir nun zu dem ganz unerwarteten Ergebnis, daß unsere Einwirkungsprodukte aus Natrium oder Natriumdicarboxylglutarsäureester und dem α-γ-digebromten Methylester bei beiden Reaktionen gleichartig nicht zu Abkömmlingen des Hexamethylen-, sondern des Trimethylenringes führten. Entscheidend für diese Schlußfolgerung waren die Bestimmung der Molekulargewichte und die Vergleichung bzw. Identifizierung mit schon, ihrer Konstitution nach, bekannten Verbindungen.

Die notwendige Folge dieser Beobachtungen zwang zu der Annahme, daß auch die von Gregory und Perkin[1]) gewonnenen Produkte Cyclotrimethylenderivate sein müßten.

Um ganz sicher zu gehen, wiederholten wir nun genau die dort beschriebenen Versuche, konnten dabei den experimentellen Teil durchaus bestätigen, stellten aber die Deutung der Tatsachen als irrtümlich fest.

Herr Perkin, den wir privatim von unseren Beobachtungen in Kenntnis setzten, hat uns vollkommen recht gegeben und unterdessen die gebotene Berichtigung[2]) veröffentlicht.

Wir geben am Schlusse der Beschreibung unserer Versuche eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

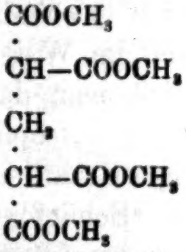
---

[1]) A. a. O.

[2]) Journ. Chem. Soc. 87, 358 (1905) u. Chem. Centralbl. 1905, I, 1243, 1643.

Experimenteller Teil.

Über Dicarboxylglutarsäuremethylester,



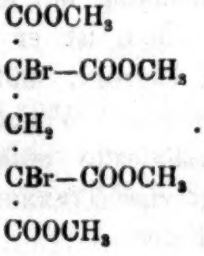
Die Darstellung dieses Esters geschah zuerst von Stohmann[1]) und Kleber unter Befolgung der Vorschriften, die für die Gewinnung des Athylesters[2]) angegeben waren, d. h., durch Einwirkenlassen von 2 Mol. Malonsäuremethylester, 2 Atom. Natrium, gelöst in der zehnfachen Menge Methylalkohol, und 1 Mol. Methylenjodid. Den dort gemachten Angaben ist kaum etwas hinzuzufügen. In großen Prismen kristallisierend erhält man das gewünschte Produkt beim Ausscheidenlassen aus einer Mischung von Benzol und Ligroin. Meistens fällt es zunächst in öliger Form aus und wird erst allmählich fest. Die Ausbeute an reinem bei 48° schmelzendem Ester betrug etwa 80% der Theorie.

Eine Verbrennung bestätigte die genügende Reinheit des Ausgangsmateriales.

0,2154 g gaben 0,1136 g H_2O und 0,3760 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	47,80	47,59 %
H_{16}	5,85	5,90 „

Über ω-ω₁′ Dibromdicarboxylglutarsäuremethylester,



---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 476 (1892).

[2]) Guthzeit u. Dressel, Ann. Chem. 256, 174 (1889).

In der Kälte findet keine Reaktion durch das Brom auf den Ester statt, aber schon geringe Erwärmung genügt zum Angriff.

Zur Darstellung wurden gewöhnlich 30 g Ester mit etwa 150 ccm Schwefelkohlenstoff im Wasserbade auf etwa 35° erwärmt. In die Lösung ließ man dann etwas mehr, als die berechnete Menge Brom (36 g) zutröpfeln. Es trat nach einigen Minuten eine ziemlich heftige Reaktion ein, indem Bromwasserstoff in Strömen entwich. Schließlich wurde die Umsetzung bei schwachem Sieden des Schwefelkohlenstoffs in ca. 1 Stunde zu Ende geführt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich schon größtenteils in der Wärme als Kristallkuchen ab. Nach dem Erkalten wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand einige Male mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und dann durch Absaugen im Vakuum Brom und Bromwasserstoff entfernt. Aus heißem Methylalkohol umgelöst, scheidet sich das Produkt in hübschen glasglänzenden Prismen aus, die den Schmelzpunkt 125°—126° hatten (Ausbeute ca. 45 g). Die Analyse entsprach der Zusammensetzung des Dibromesters.

1. 0,1396 g gaben 0,1201 g AgBr (nach Carius).
2. 0,2069 g gaben 0,1801 g AgBr (nach Carius).
3. 0,3056 g gaben 0,0934 g H_2O und 0,3392 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_{11}	30,41	—	—	30,26 %
H_{14}	3,26	—	—	3,44 „
Br	36,84	36,60	37,02	— „.

In der Kälte löst sich der Dibromester in fast allen Solventien schwer, verhältnismäßig am leichtesten in Benzol und Aceton. Selbst in der Hitze ist er schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, läßt sich aber aus Methylalkohol gut umkristallisieren. Wegen seiner gegenüber dem Dicarboxylglutarsäuremethylester recht unterschiedlichen Lösungsverhältnisse gelingt die Trennung leicht von etwa unverändert gebliebenem Ester.

Über (ω-ω') Dichlordicarboxylglutarsäuremethylester,

$$\begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ CCl—COOCH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CCl—COOCH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{array}$$

Es war von Interesse zu erfahren, ob sich die Chlorierung ebenso leicht vollziehen ließe, wie beim Malonsäureester[1]) und dies ist in der Tat der Fall.

Der Dicarboxylglutarsäuremethylester wurde in einem weiten Reagensrohr im Wasserbade auf etwa 50° erhitzt und nun direkt in die geschmolzene Masse ein regelmäßiger Chlorstrom eingeleitet. Bald trat eine starke Entwicklung von Salzsäure auf. Nach einiger Zeit erstarrte das Reaktionsgemisch mehr und mehr, und es entwichen nur noch Spuren von Salzsäure. Man verdrängte nun das Chlor so weit wie möglich durch einen trockenen Kohlensäurestrom. Das Rohprodukt wurde aus heißem Methylalkohol umkristallisiert und schied sich in prächtigen durchsichtigen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 128°—129° lag, aus. Auch heißes Benzol eignet sich gut als Kristallisationsmittel.

Die Analysenwerte stimmten für das erwartete Produkt.

1. 0,5156 g gaben 0,4270 g AgCl.
2. 0,3479 g gaben 0,2858 g AgCl.
3. 0,2042 g gaben 0,0744 g H_2O und 0,2849 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:			
		1.	2.	3.	
C_{11}	38,26	—	—	38,05	%
H_{14}	4,09	—	—	4,07	„
Cl	20,55	20,69	20,33	—	„.

Die Ausbeute betrug aus 10 g Ester = 11,5 g Dichlorester.

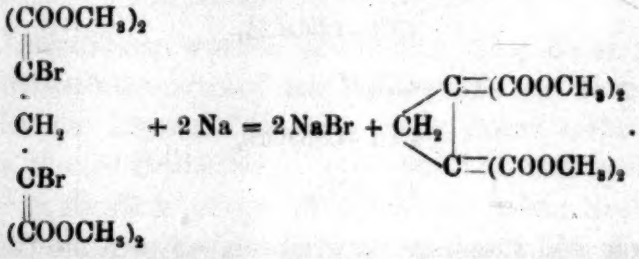
Die Lösungsverhältnisse sind fast die gleichen, wie beim Dibromprodukt. Mittelschwer löst er sich in Benzol, Aceton und Methylalkohol.

---

[1]) Conrad u. Bischoff, Ann. Chem. 209, 218 (1881).

Einwirkung von Natrium auf den Dibromester.

Folgender Vorgang wurde sichergestellt:



Unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen konnte also nur der schon bekannte

Cyclo-Trimethylentetracarbonsäuremethylester[1]
(1, 1, 2, 2)

erhalten werden.

Ein Vorversuch der Einwirkung von Natrium auf eine heiße benzolische Lösung des Dibromesters ergab nur eine sehr langsam verlaufende Reaktion. Die besten Resultate wurden bei folgendem Verfahren erhalten.

Etwa das Achtfache der theoretisch notwendigen Menge Natrium wurde unter Xylol geschmolzen und durch Schütteln in einen sehr fein verteilten Zustand (Staubform)[2] gebracht und dann hineingeschüttet in eine Toluollösung des Bromesters. Nach ca. 36stündigem Kochen am Rücklaufkühler ergab eine Probe der Lösung am Kupferdraht in der Bunsenflamme keine Grünfärbung mehr. Das Toluol wurde hierauf heiß vom Natrium und Bromnatrium abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein öliger Rückstand, der aber bald kristallinisch erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde er mit Äther gewaschen und dann aus heißem Holzgeist oder auch nach Lösen in Äther durch Ausfällen mit Petroläther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt 71°, die Löslichkeitsverhältnisse und die Art der Entstehung ließen auf das Vorliegen des Stohmann-Kleberschen Cyclotrimethylenesters (a. a. O.) schließen, was dann auch durch die weiteren Untersuchungen bewiesen wurde.

---

[1]) Stohmann u. Kleber, dies. Journ. [2] 45, 477 (1892).

[2]) Brühl, Ber. 35, 3516 (1902).

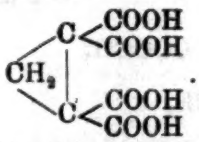
Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,1854 g gaben 0,0819 g H_2O und 0,3260 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	48,15	47,95 %
H_{14}	5,16	4,96 „.

Der Ester konnte sehr leicht durch Erhitzen mit 15prozent. Salzsäure in Lösung gebracht werden, ohne dabei Kohlensäure zu entwickeln. Die auf dem Wasserbade eingedampfte Flüssigkeit hinterließ eine kristallinische Masse. Durch Lösen in wenig Wasser und Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung wurde die Säure sehr schön kristallisiert erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 208° unter Kohlensäureentwicklung.

Die Analysenwerte stimmten auf die Formel:



0,1981 g gaben 0,0460 g H_2O und 0,2778 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_7	38,52	38,27 %
H_6	2,78	2,62 „.

Das qualitative Studium der Salzbildungen entsprach durchaus den Angaben Dressels[1]), welcher diese Säure zuerst in reinem Zustande erhalten hat.

Auch die vorliegende Säure entfärbte nicht eine alkalische Permanganatlösung. Nur der Zersetzungspunkt, den Dressel bei 200° angibt, wurde etwas höher gefunden (208°), was aber leicht an der Art der Erhitzung liegen kann.

Zur größeren Sicherheit der angenommenen Konstitution wurde nun auch noch die Molekulargröße des Esters nach der Siedepunktserhöhungsmethode in benzolischer Lösung bestimmt:

L Menge des Lösungsmittels	12,77	12,77 g.
δ Menge der Substanz	0,1929	0,1771 „.
Δ Siedepunktserhöhung	0,155°	0,132°.
K Konstante des Lösungsmittels	26,7	26,7.

$$M = 100\,K \cdot \frac{\delta}{\Delta L}.$$

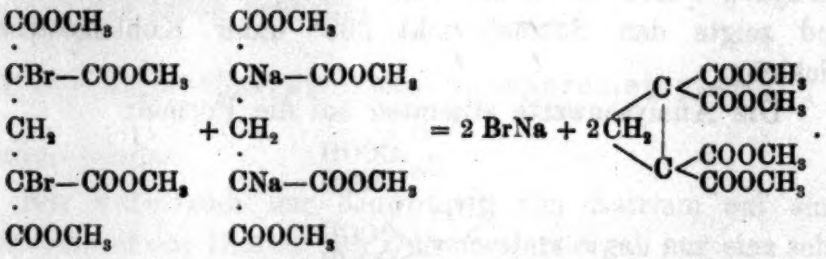
[1]) Ann. Chem. **256**, 196 (1889).

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_8$:	Gefunden:	
274,14.	260	280.

Nach allen diesen Ermittelungen liegen in den eben beschriebenen Verbindungen zweifellos Cyclotrimethylenderivate vor.

Einwirkung von Dibrom- auf Dinatriumdicarboxylglutarsäuremethylester.

Die Untersuchungen beweisen den Reaktionsverlauf im Sinne des folgenden Formelschemas:



Zu 10 g Ester, gelöst in 50 ccm Methylalkohol, wurden 1,75 ccm Natrium zugesetzt und schließlich 15,75 g Dibromester. In der Kälte trat keine Umsetzung ein. Bei schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade löste sich das Bromprodukt auf und nach etwa halbstündigem Kochen fiel beim Abkühlen nichts mehr von dem in kaltem Alkohol schwer löslichen Bromester aus. Bromnatrium ist ja auch im Holzgeist löslich. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand mit warmem Äther ausgezogen, wobei Bromnatrium hinterblieb. Aus dem verdunsteten Äther erhält man eine bromfreie etwas weiche Kristallmasse. Das Produkt ließ sich aus heißem Methylalkohol oder noch besser aus Äther bei Versetzen mit Petroläther gut umkristallisieren, hatte nun den Schmelzpunkt 70,5°—71° und war Cyclotrimethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäuremethylester.

0,2255 g gaben 0,1044 g H_2O und 0,3967 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	48,15	47,98 %
H_{14}	5,16	5,19 „.

Das Molekulargewicht wurde ebenfalls bestimmt nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Benzol.

$L = 17{,}76 \quad 17{,}76$ g.
$\delta = 0{,}1972 \quad 0{,}2052$ „.
$\Delta = 0{,}11° \quad 0{,}12°$.
$K = 26{,}70 \quad 26{,}70$.

$$M = 100\,K \cdot \frac{\delta}{\Delta L}.$$

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_8$:	Gefunden:	
274,14	270	258.

Endlich lieferte die Verseifung mit Salzsäure auch in guter Ausbeute — ohne Kohlensäureentwicklung verlaufend — die Cyclotrimethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäure vom Schmelzpunkt 208° mit den Annalysenwerten:

0,2206 g gaben 0,0531 g H_2O und 0,3095 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_7	38,52	38,25%
H_6	2,78	2,67 „.

Klarlegung und Wiederholung des von Gregory und Perkin[1]) studierten Reaktionsvorganges zwischen dem Äthylester der Dibromdicarboxylglutarsäure und der entsprechenden Dinatriumverbindung.

Wir stellten den Äthylester nach der früher gegebenen[2]) Vorschrift dar und erhielten aus 17 g Natrium, 420 g absolutem Alkohol, 118,5 g Malonsäureäthylester und 100 g Methylenjodid an dem gewünschten Produkt 60 g vom Siedep. 208° bis 211° (bei 21 mm).

Davon wurden 17 g in Chloroformlösung im Wasserbade mit 17,5 g Brom allmählich versetzt und konnten dann an reinem, aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiertem, bei 54° schmelzendem (nach Gregory und Perkin Schmelzpunkt 54°—55°) Dibromdicarboxylglutarsäureäthylester gewonnen werden (Ausbeute 18 g).

Dann wurden 0,77 g Natrium in etwa 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, 5,1 g Äthylester zugesetzt und weiter 7,5 g feingepulverter Dibromester. Bei geeigneter Weiterbehandlung resultierten 7 g einer aus leichtsiedendem Petroläther in

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 83, 780—788 (1903).
[2]) Guthzeit und Dressel, Ann. Chem. 256, 174.

hübschen langen Prismen kristallisierenden Substanz vom Schmelzp. 43° (nach Gregory und Perkin (Schmelzp. 46°).

0,2143 g gaben 0,1250 H_2O und 0,4261 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{15}	54,51	54,22 %
H_{22}	6,73	6,53 „
O_8	—	— „.

Das von den englischen Forschern nicht ermittelte Molekulargewicht wurde sub I nach der Methode der Siedepunktserhöhung und sub II der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

Das Ergebnis war folgendes:

Nach Methode I (Benzol als Lösungsmittel):

	1.	2.	3.	
L =	15,17	15,17	15,17	g.
δ =	0,1952	0,1930	0,1851	g.
Δ =	0,112°	0,11°	0,102°.	
K =	26,7	26,7	26,7.	

$$\text{nach } M = 100\,K \cdot \frac{\delta}{\Delta L}.$$

	1.	2.	3.
Gefunden:	307	309	319.

Nach Methode II (Lösungsmittel ebenfalls Benzol):

	1.	2.	
L =	22,04	22,04	g.
δ =	0,2053	0,1864	g.
Δ =	0,145°	0,132°.	
K =	50	50.	

	1.	2.
Gefunden:	321	320.

Die Werte entsprechen also dem Molekulargewicht des Cyclotrimethylentetracarbonsäureäthylesters.

$$C_{15}H_{22}O_8 = 330{,}22.$$

Die Verseifung dieses Produkts (nach den Angaben von Gregory und Perkin ausgeführt) lieferte eine Säure vom Schmelzp. 208° (unter CO_2 Abgabe) (nach Gregory und Perkin Schmelzp. 218°—220°)?!

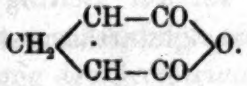
Die Analyse stimmte für $C_7H_6O_8$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	38,52	38,30 %
H	2,78	2,83 „.

Das Verhalten gegen Lösungsmittel und bei den Salzbildungen war durchaus das der Trimethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäure und stimmte auch mit den für Säure 218°—220° (s. oben) beschriebenen Eigenschaften.

Wir folgten weiter der (von Gregory und Perkin) eingehaltenen Versuchsreihe und spalteten aus der Säure (Schmelzpunkt 208°) durch Erhitzen im Paraffinbade bis 230° Kohlensäure und Wasser ab. Ganz in Übereinstimmung mit Gregory und Perkin erhielten wir durch Behandeln des festen Rückstandes mit Toluol, als darin fast unlöslichen Teil, glitzernde Kristalle vom Schmelzp. 175°, deren Ammoniumsalzlösung mit Bariumchlorid keinen Niederschlag gab. Dieses Produkt ist allen seinen Eigenschaften nach identisch mit Γ-cistrans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure, fumaroide 1,2-Dicarbonsäure E. Buchners.[1])

Der aus der verdampften Toluollösung gebliebene Rückstand bildete, aus Petroläther umgelöst, hübsche nadelförmige Kristalle von Schmelzp. 57° (nach Gregory und Perkin 60°) Diese Substanz ist das Anhydrid der cis-Cyclotrimethylen-1,2-dicarbonsäure, das schon früher dargestellt wurde von E. Buchner[2]), Conrad[3]) und Guthzeit und Dressel.[4]) Auch die nachstehend ausgeführten Versuche bewiesen das Vorliegen von



0,1446 g gaben 0,0478 g H_2O und 0,2849 g CO_2.

	Berechnet für $C_5H_4O_3$:	Gefunden:
C	53,55	53,73 %
H	3,61	3,67 „ .

Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol:

L =	22,96	22,96 g.
δ =	0,2506	0,1497 g.
Δ =	0,468°	0,312°.
K =	50	50.

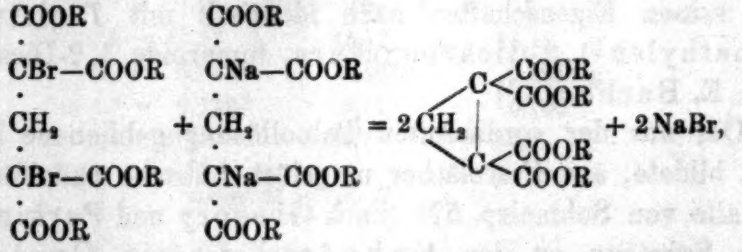
[1]) Ber. 23, 705 (1890).
[2]) Daselbst.
[3]) Ber. 17, 1187 (1884).
[4]) Ann. Chem. 256, 197 (1889).

$$M = 100\,K \cdot \frac{\delta}{\Delta L}.$$

Berechnet für $C_5H_4O_3$:	Gefunden:	
112,02	116	105.

Endlich wurde das Anhydrid auch noch durch Kochen mit Wasser in die bei 139° schmelzende Säure (nach Gregory und Perkin 138°—139°) übergeführt, deren Lösung, im Gegensatz zur trans-Säure, in Ammonsalzform mit Bariumchlorid eine Fällung gab. Alle Eigenschaften[1]) kommen der lange bekannten cis-Modifikation der Trimethylen-1, 2-dicarbonsäure zu.

Auf Grund dieser Darlegungen bleibt wohl kein Zweifel daß nur folgendes Formelschema Geltung hat:



und Cyclohexamethylenderivate dabei nicht entstehen.

Schließlich ist noch über einige Reaktionen zu berichten, deren Studium einen weiterer Beitrag zur Charakterisierung der gebromten Dicarboxylglutarsäureester liefert.

Einwirkung von Zinkstaub auf den Dibromdicarboxylglutarsäuremethylester in benzolischer Lösung.

Rückbildung des freien Dicarboxylglutarsäureesters.

10 g Dibromester (Schmelzp. 125°—126°) wurden in reinstem Benzol gelöst und mit der 15—20fachen Menge Zinkstaub am Rücklaufkühler gekocht. Der Zinkstaub war durch Behandeln mit ganz verdünnter Essigsäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt worden und vor dem Gebrauch im evakuierten Exsikkator sorgfältig getrocknet. Nach etwa 30stündigem Erhitzen zeigte eine Probe der Lösung mit dem Kupferdraht in der Bunsenflamme kaum mehr Grün-

[1]) Siehe kurz vorher a. a. O.

färbung. Die benzolische Lösung wurde nun filtriert und aus dem eingedunsteten Filtrat hinterblieb ein öliger Rückstand, aus dem sich schon nach einigen Tagen schöne große Kristalle abschieden. Durch Waschen mit wenig Äther konnte anhaftende Schmiere entfernt werden. Die Kristalle wurden schließlich in Äther gelöst und durch Petroläther wieder ausgefällt. Sie waren bromfrei und schmolzen bei 48,5°, entsprechend dem Dicarboxylglutarsäuremethylester.

Die Analyse bestätigte sein Vorliegen.

0,2084 g gaben 0,1127 g H_2O und 0,3644 g CO_2.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_8$:	Gefunden:
C	47,80	47,70 %
H	5,85	6,05 „ .

Verseifung mit etwa 15 prozent. Salzsäure führte zur Glutarsäure. Nach mehrstündigem Kochen des Esters hatte er sich gelöst und es entwickelte sich keine Kohlensäure mehr. Aus der eingedampften Flüssigkeit hinterblieb eine halbfeste Masse, aus der dann durch wiederholte Behandlung mit Benzol Kristalle vom Schmelzp. 97° erhalten wurden, deren Analyse gut zur Glutarsäureformel stimmte.

0,1511 g gaben 0,0830 g H_2O und 0,2580 g CO_2.

	Berechnet für $C_5H_8O_4$.	Gefunden:
C	45,43	45,27 %
H	6,12	6,15 „ .

Dieses Resultat war ein durchaus unerwartetes, denn man mußte viel eher die Bildung des Cyclotrimethylenesters (Schmelzpunkt 71°) voraussetzen. So stellt der Verlauf der Reaktion einen einfachen Reduktionsvorgang dar, bei dem aber die Herkunft des Wasserstoffs aus gereinigtem Zinkstaub und reinstem Benzol nahezu unerklärlich erscheint, wenigstens haben wir diesbezügliche Angaben in der Literatur nicht finden können.

Jedenfalls ist es angezeigt, gelegentlich weitere Aufklärungsversuche darüber anzustellen.

Einwirkung von Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung auf den Dibromdicarboxylsäureglutarmethylester.

Das Hauptprodukt dieser Reaktion war die Entstehung von Cyclotrimethylentetracarbonsäuremethyl-

ester (Schmelzp. 71°); das Natriummethylat hatte also ganz analog wie metallisches Natrium gewirkt. Welche Veränderung dabei die notwendigerweise übrigbleibenden Reste CH_3O erfahren haben, konnte zunächst nicht zuverlässig nachgewiesen werden.

2,12 g Natrium wurden in etwa 30 g absolutem Methylalkohol gelöst und alsdann 20 g feingepulverter Dibromester hinzugegeben. Das Gemisch erwärmte sich stark und wurde zunächst durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt, schließlich aber noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rücklaufkühler gekocht. Der Alkohol wurde hierauf größtenteils an der Luft verdunstet und zur Lösung des Bromnatriums in kaltes Wasser gegossen. Das sich abscheidende kristallinische Produkt wurde abgesaugt und aus Methylalkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt, Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Verseifung bewiesen das Vorliegen des oben genannten Cyclotrimethylenesters.

0,1643 g gaben 0,0796 g H_2O und 0,2892 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	48,15	48,02 %
H_{14}	5,16	5,43 „
O_8	—	— „.

Bei der Siedepunktserhöhungsmethode in benzolischer Lösung ergaben sich folgende Daten:

L =	15,38	15,38 g.
δ =	0,1540	0,1448 g.
Δ =	0,095°	0,09°.
K =	26,7	26,7.

$$\text{nach } M = 100\,K \cdot \frac{\delta}{\Delta L}.$$

Berechnet:	Gefunden:	
274,14	281.	279.

Die Verseifung mit 15 prozent. Salzsäure lieferte die bei 208° schmelzende Cyclotrimethylen-1, 1, 2, 2-tetracarbonsäure.

Verhalten von Ammoniakgas gegen den Dibrommethylester.

Auch hier konnte nur die Bildung des Cyclotrimethylenesters (Schmelzp. 71°) nachgewiesen werden.

Ein Vorversuch, bei dem in eine siedende benzolische Lösung des Dibromesters gut getrocknetes Ammoniak eingeleitet wurde, ergab gar keine Einwirkung.

Die Reaktion wurde nun in einer methylalkoholischen Lösung wiederholt und etwa 6 Stunden lang in der Hitze Ammoniakgas eingeleitet. Nach dem Erkalten blieb das Gemisch klar; der nur in heißem Methylalkohol leicht lösliche Dibromester hatte also eine Veränderung erfahren. Der Methylalkohol wurde nun abdestilliert und es hinterblieb ein festes Produkt, das sich zum Teil in Wasser löste. Die wäßrige Lösung enthielt Bromammonium, während der andere Teil, nochmals aus Methylalkohol umkristallisiert, sich als stickstoff- und bromfrei erwies und alle Eigenschaften des Cyclotrimethylenesters hatte.

0,1816 g gaben 0,0826 g H_2O und 0,3199 g CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{11}	48,15	48,02 %
H_{14}	5,16	5,10 „.

Auch hier wurde das Molekulargewicht bestimmt mit Benzol, als Lösungsmittel und

gefunden:	berechnet:
273—284	274,18.

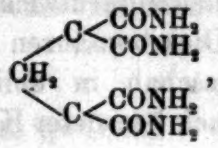
Die Verseifung mit Salzsäure lieferte die bei 208° schmelzende Trimethylentetracarbonsäure.

Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen war die Bildung von Aminen oder Amiden nicht zu beobachten, was auch mit der fast quantitativen Ausbeute an dem gewonnenen Cyclotrimethylenester im Einklang stand.

Jedoch interessierte uns zu erfahren, ob denn dieser Ester selbst nicht in ein Amid verwandelt werden könnte.

Einwirkung von Ammoniak auf die methylalkoholische Lösung des Cyclotrimethylen-1, 1, 2, 2-tetracarbonsäuremethylesters.

Als Ergebnis zeigte sich, daß zwar das Tetramid:



erhalten werden kann, seine Reindarstellung aber dadurch gewissen Schwierigkeiten begegnet, daß es bei Umlösungsversuchen leicht Ammoniak abgibt und wegen eines fehlenden Schmelzpunktes — es zersetzt sich allmählich beim Erhitzen — das einzige Kristerium seiner Reinheit die Analyse bildet.

Das eingeschlagene Verfahren war folgendes:

19 g Cyclotrimethylenester wurden in 400 g Methylalkohol gelöst und nun die Flüssigkeit, unter Kühlung des Gefäßes mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Nach etwa 12stündigem Stehenlassen trat eine aus hübschen Kristallnadeln bestehende Abscheidung ein. Als sich seine Menge nicht weiter zu vermehren schien, wurde abfiltriert und betrug die Menge des Rohprodukts 13,5 g.

Wie die meisten Amide zeigte es Lösungsmitteln gegenüber eine große Indifferenz; in Wasser war es zu leicht löslich um daraus umkristallisiert werden zu können. Dahinzielende Versuche mit verdünntem heißen Methylalkohol gaben zwar beim Abkühlen Ausscheidungen, aber die Analysen derselben deuteten auf schon eingetretene teilweise Zersetzung (Ammoniakabgabe!) hin. So blieb nichts anderes übrig, als das kristallinische Rohprodukt zu analysieren und dabei geht wohl mit genügender Sicherheit das Vorliegen des Tetramids hervor.

1. 0,1172 g gaben 0,0564 g H_2O und 0,1698 g CO_2.
2. 0,1151 g gaben 0,0562 g H_2O und 0,1664 g CO_2.
3. 0,1510 g gaben 33,9 ccm N bei 16° und 750 mm.
4. 0,1285 g gaben 27,9 ccm N bei 16° und 762 mm.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_4N_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
C	39,21	39,51	39,44	—	—	%
H	4,71	5,38	5,47(?)	—	—	„
N	26,17	—	—	25,81	25,39	„.

Zur Bestätigung der dem Produkt zugeschriebenen Konstitution schien uns ein Verseifungsversuch notwendig. Wir erwarteten dabei eigentlich die Entstehung der Cyclotrimethylentetracarbonsäure (Schmelzp. 208°), bemerkenswerterweise aber trat hierbei Kohlensäureentwicklung auf und konnten natürlich nun nur die Dicarbonsäuren entstanden sein.

Die Verseifung geschah in üblicher Weise mit etwa 10prozent. Salzsäure. Nach beendeter Kohlensäureabgabe wurde

abgedampft und die Wasserlösung des Rückstandes mit Äther extrahiert. Aus diesem hinterblieb eine ölige Säure, die erst sehr allmählich Kristalle vom unscharfen Schmelzpunkt 150° bildete. Der gebotenen Annahme gemäß, daß in ihnen ein Gemisch von cis- und trans-Cyclotrimethylendicarbonsäure vorläge, wurde der von Gregory und Perkin[1]) gewiesene Weg der Trennung mittels Benzolbehandlung und der verschiedenen Wasserlöslichkeit der Baryumsalze versucht. Wenn er nun auch nicht glatt den gewünschten Erfolg hatte — bei der nicht großen Menge der zu Gebote stehenden Substanz war kaum darauf zu hoffen — so konnte immerhin aus dem löslichen Bariumsalz eine Säure isoliert werden, deren Schmelzpunkt bei 165° lag. Die reine trans-Cyclotrimethylen-1,2-carbonsäure schmilzt bei 175°, also war dem Produkt wahrscheinlich noch etwas cis-Säure beigemengt. Die Analyse sprach auch dafür, denn sie stimmte gut auf die Prozentzahlen der Dicarbonsäureformel und gerade auf ihren Nachweis kam es ja hier nur an.

0,1106 g gaben 0,0487 g H_2O und 0,1867 g CO_2.

	Berechnet für $C_5H_8O_4$:	Gefunden:
C	46,13	46,03 %
H	4,61	4,90 „ .

Das Verhalten von wäßriger und alkoholischer Alkalilauge gegen Dibromdicarboxylglutarsäureester wurde ebenfalls untersucht, gab aber bisher wenig glatte Umsetzungen, die noch gelegentlicher Nachprüfungen bedürfen.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Dicarboxylglutarsäuremethylester liefert gut kristallisierende Dibrom- und Dichlorsubstitutionsprodukte.

2. Die Halogenatome sind in die ω-ω'-Stellung getreten, wie dies durch die Bildung von Cyclotrimethylenderivaten bei Einwirkung von metallisches Natrium auf den Dibrommeter bewiesen wird.

[1]) Journ. Chem. Soc. 83, 784 (1903).

3. Bei Einwirkung von Dinatriumdicarboxylglutarsäuremethylester auf den entsprechenden Dibromester bilden sich ebenfalls Cyclotrimethylenderivate.

Experimentelle Beweisführung, daß in Analogie mit den vorstehenden Resultaten auch der von F. W. D. Gregory und W. H. Perkin[1]) studierte Reaktionsvorgang zwischen dem Äthylester der Dinatriumdicarboxylglutarsäure und dementsprechenden Dibromester ebenfalls Cyclotrimethylenderivate liefert und nicht Abkömmlinge des Cyclohexamethylens.

Auf private Mitteilung hin ist inzwischen schon eine Berichtigung[2]) erfolgt.

5. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf den Dibromdicarboxylglutarsäureester in benzolischer Lösung wird auffallenderweise der Dicarboxylglutarsäureester regeneriert.

6. Einwirkung von Natriummethylat und Ammoniak führen in methylalkoholischer Lösung den Dibromester (analog wie sub 2) in den Cyclotrimethylen-1,1,2,2-tetracarbonsäureester über.

7. Aus diesem letzteren Ester kann ein, anscheinend nicht unverändert umlösbares, Tetramid erhalten werden.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 83, 781—788 (1903).

[2]) Daselbst 87, 358—361 (1905) u. Chem. Centralbl. 1905, S. 1243.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

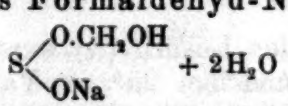
LXXXVI. Zur Kenntnis des sogen. Formaldehyd-Natriumhydrosulfits;

von

E. v. Meyer.

Seit einiger Zeit mit Versuchen über die Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Dinitrile beschäftigt, deren Reduktion ich schon lange erstrebe, stieß ich auf die merkwürdige, aus Natriumhydrosulfit und Formaldehyd neben Formaldehyd-Natriumbisulfit entstehende Verbindung, das Formaldehyd-Natriumsulfoxylat. Über die mit Dinitrilen ausgeführten Versuche werde ich später berichten; jetzt seien einige Beobachtungen über das Produkt aus Natriumhydrosulfit und Formaldehyd mitgeteilt. Trotz zahlreicher Angaben[1]), welche kaum bezweifeln lassen, daß bei dieser Wechselwirkung das Formaldehyd-Sulfoxylat und -Bisulfit[2]) entstehen, über deren Konstitution volle Klarheit bisher nicht herrscht, weiß man noch nicht, ob diese beiden Salze eine Doppelverbindung nach gleichen Molekülen bilden oder ob sie nebeneinander in Lösung bestehen. Die von mir angestellten Versuche beweisen, daß von der Bildung eines Doppelsalzes nicht die Rede sein kann.

Die beiden Formaldehyd-Verbindungen lassen sich leicht im Zustand fast chemischer Reinheit gewinnen; ihre Zusammensetzung kann durch Titration schnell und ziemlich sicher bestimmt werden. Das Formaldehyd-Natriumsulfoxylat:[3])

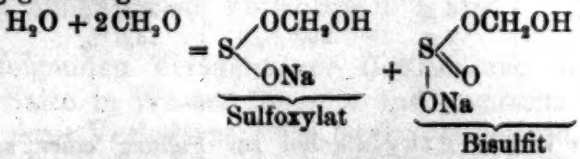


(Mol.-Gew. 154) verbraucht in kalter wäßriger Lösung pro Mol. 4 At. Jod und entfärbt kochende Indigocarmin-Lösung[4]) (1 Mol.). Das Formaldehyd-Natriumbisulfit:

---

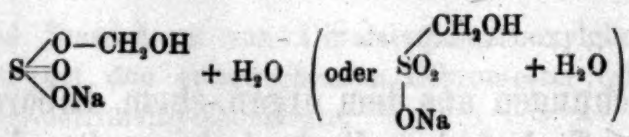
[1]) Vergl. Baumann, Thesmar, Frossard, Chem. Ztg. **1904**, 1208; Reinking, Dahnel, Labhardt, Ber. **38**, 1069; Bucherer, Schwalbe, Ber. **39**, 2814.

[2]) Entstehungsgleichung:



[3]) Die Konstitution des Salzes ist noch nicht sichergestellt.

[4]) Diese Titration gibt etwas geringere Werte, als die mit Jod.



(Mol.-Gew. 152) läßt sich erst nach Zusatz von Natriumbicarbonat titrieren und verbraucht pro Mol. 2 At. Jod. Ohne die Einzelwerte der zahlreichen Analysen mitzuteilen, sei nur erwähnt, daß die zu den Versuchen benutzten Salze gut kristallisiert und rein waren (99 %—100 %).

Um zu entscheiden, ob in dem Produkt der Vereinigung von Formaldehyd und Natriumhydrosulfit die beiden obigen Salze molekular zu einem Doppelsalze vereinigt sind, wurden mehrere Wege eingeschlagen: die teilweise Fällung, sowie fraktionierte Kristallisation aus wäßriger Lösung und die van't Hoffsche Methode zur Ermittelung des Umwandlungspunktes.

I. Versuche mit einer aus Natriumhydrosulfit (1 Mol.) und Formaldehyd (etwas mehr, als 2 Mol.) hergestellten konzentrierten Lösung (A).

a) 500 ccm derselben wurden mit 1500 ccm Methylalkohol[1]) vermischt; in großer Menge fiel ein Salz aus, das fast nur aus dem Bisulfit bestand (mit Jod titriert: 90 %). Nachdem noch eine kleine Menge (etwa 20 g) des gleichen Gemisches ausgeschieden war, setzten sich nach längerem Stehen im evakuierten Kolben Kristalle ab, die vorwiegend die Prismen des Sulfoxylats neben Tafeln des Bisulfits erkennen ließen, und aus 77 % des ersteren und 23 % Bisulfit bestanden.

b) Je 150 ccm der Lösung (A) wurden sofort nach ihrer Herstellung bei 0° und bei 25° im Vakuum-Exsikkator der Kristallisation überlassen.

bei 0°.

Fraktion	Gewicht	Sulfoxylat	Bisulfit	Kristallform
I	18 g	92,0 %	8,4 %	Prismat. Nadeln
II	8 g	4,1 %	98,0 %	sechsseitige Tafeln
III	4 g	—	98,8 %	ebenso
IV	2 g	29,0 %	73,5 %	—

[1]) Wurde Äthylalkohol zur Fällung einer solchen Lösung angewandt, so schied sich fast alles gelöste Salz aus, die Fällung enthielt daher annähernd gleiche Teile Bisulfit und Sulfoxylat.

bei 25°.

Fraktion	Gewicht	Sulfoxylat	Bisulfit	Kristallform
I	2 g	96,3 %	—	Prismen
II	7 g	92,0 %	9,1 %	
III	2 g	27,0 %	75,3 %	beide Formen
IV	17 g	49,2 %	50,2 %	

Durch Fällung, sowie durch fraktionierte Kristallisation der Lösung des sogen. Formaldehyd-Natriumhydrosulfits lassen sich also — je nach den Bedingungen — die beiden Komponenten, Sulfoxylat und Bisulfit, mehr oder weniger scharf voneinander trennen.

II. Kristallisationsversuche mit einer konzentrierten Lösung, die aus gleichen Molekülen der einzelnen Salze (Sulfoxylat und Bisulfit) hergestellt war.

77 g ($^1/_2$ Mol.) Sulfoxylat, sowie 76 g ($^1/_2$ Mol) Bisulfit wurden, jedes Salz für sich, in je 70 g Wasser gelöst. Die beiden auf 20° eingestellten Lösungen zeigten beim Vermischen nicht die geringste Temperaturänderung; auch bleibt ihre an sich gleiche Viskosität nach dem Vermischen unverändert. Die eine Hälfte der Lösung wurde bei 0°, die andere bei 25° im Vakuum-Exsikkator stehen gelassen; um Übersättigung zu vermeiden, wurden beide Lösungen mit einem kleinen Kristall Sulfoxylat geimpft.

bei 0°.

Fraktion	Gewicht	Sulfoxylat	Bisulfit	Kristallform
I	4 g	100 %	—	Prismen
II	5 g	89,0 %	8,4 %	
III	7 g	52,0 %	46,4 %	beide Formen

bei 25°.

Fraktion	Gewicht	Sulfoxylat	Bisulfit	Kristallform
I	6 g	100 %	—	Prismen
II	2 g	92,4 %	—	
III	10 g	39,2 %	63,0 %	beide Formen
IV	10 g	42,3 %	57,8 %	

Aus einer gleich hergestellten, durch 8tägiges Stehen stark übersättigten (nicht geimpften) Lösung der beiden Salze schied sich bei 0° zuerst vorwiegend Bisulfit (87 %), bei 25° Gemische beider Salze im annähernden Verhältnis 1:1 aus.

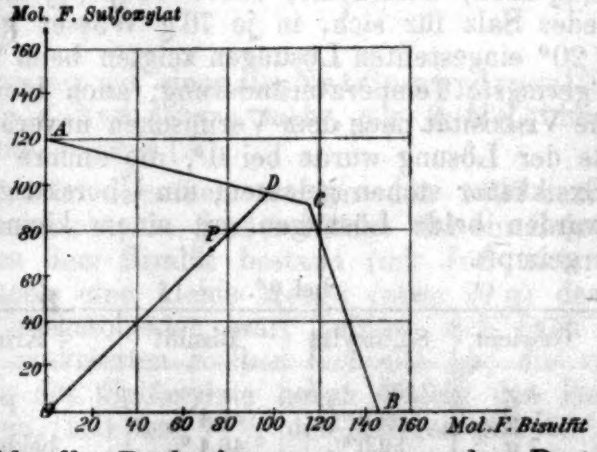
III. Die folgenden Versuche zur Bestimmung der Löslichkeit beider Salze in Wasser für sich und gemischt können zum Aufschluß ihres Verhaltens beim Auskristallisieren dienen.

Die Ermittelung der Löslichkeit erfolgte bei 25,5° (im Thermostaten) unter Einhaltung der nötigen Vorsichtsmaßregeln;

durch Titration wurde der Gehalt gewogener Mengen von Lösungen der einzelnen, bezw. gemischten Salze bestimmt; die Ergebnisse sind, nach dem Beispiel van't Hoffs, so umgerechnet, daß die Menge der gelösten Salze in Molekülen auf 1000 Mol. Wasser (18000 g) angegeben ist.

1000 Mol. Wasser lösen: 120 Mol. Sulfoxylat
1000 Mol. Wasser lösen: 146 Mol. Bisulfit
1000 Mol. Wasser lösen { 93 Mol. Sulfoxylat
von dem Salzgemisch { 114 Mol. Bisulfit.

Stellt man die Löslichkeitsverhältnisse graphisch dar, so bedeutet AC die Sättigungslinie des Sulfoxylats, BC die des Bisulfits. Da bei den Krystallisationsversuchen gleichmolekulare, auch nahezu gleiche Mengen beider Salze angewandt wurden, so bedeutet P den Anfangszustand des Lösungsgemisches; beim Eindunsten wird zunächst die Sättigungslinie des Sulfoxylats bei D geschnitten, dieses wird sich daher zuerst ausscheiden usw.



Obwohl alle Beobachtungen gegen das Bestehen eines Doppelsalzes von Sulfoxylat und Bisulfit sprechen, ist nach dem Vorbild van't Hoffs[1]) versucht worden, einen etwaigen „Umwandlungspunkt" zu bestimmen, der auf das Vorhandensein eines Doppelsalzes hinweisen würde. Sowohl bei der sogen. thermometrischen, wie nach der dilatometrischen Methode fand sich absolut kein Punkt zwischen -14^0 und $+55^0$, der eine sprungweise Änderung des Volums anzeigte.

Aus allen Versuchen kann man daher sicher folgern, daß ein „Formaldehyd-Natriumhydrosulfit", das zuweilen noch als Individuum genannt wird, als chemische Verbindung nicht besteht, und daß die beiden Komponenten desselben, das Formaldehyd-Natriumsulfoxylat und -bisulfit, weder in Lösung noch in festem Zustande zu einem aus gleichen Molekülen beider zusammengesetzten Doppelsalze vereinigt sind.

Dresden, im Dezember 1907.

[1]) Ztschr. phys. Chem. 1, 165; 17, 51.

Orientierende Einflüsse im Benzolkern;

von

Jul. Obermiller.

(Mitteilung aus dem Chem.-technischen Laboratorium der K. technischen Hochschule München.)

Vor kurzem hat sich B. Flürscheim[1]) gegen meine Ausführungen, welche dieses Thema behandeln[2]), gewandt, und sucht zu beweisen, daß die Grundanschauungen, mit Hilfe deren ich eine befriedigende Erklärung für bekannte Erscheinungen der Orientierung im Benzolkern zu geben suchte, „unhaltbar" seien, weswegen es sich für ihn auch „erübrigt, näher auf meine Folgerungen einzugehen".

Da ich nun während meiner langjährigen Tätigkeit in der Technik reichlich Gelegenheit gefunden habe, die Substitutionsverhältnisse beim Benzolkern kennen zu lernen, und da ich auch glaube, es zu einer gewissen Übersicht über dieses Gebiet gebracht zu haben, so wäre es mir immerhin interessant gewesen, wenn Flürscheim es der Mühe für wert gehalten hätte, mir mitzuteilen, worin der angebliche „Widerspruch meiner Theorie mit zahlreichen Erfahrungstatsachen" eigentlich besteht.

Daß da und dort Widersprüche mit meiner Erklärung gefunden werden können, ist selbstverständlich, und es fragt sich dann nur, ob diese Widersprüche wirklich derart sind, daß sie meine Anschauungen umzustoßen vermögen, oder ob sie nicht eine andere, vielleicht überraschende, Lösung finden können.

Den einzigen Widerspruch, den ich selbst bis jetzt gefunden habe, will ich recht gern hier mitteilen. Es ist nämlich die Tatsache, daß Benzaldehyd beim Nitrieren in der Kälte etwa 15—20% ortho- und 80% meta- neben verschwindend

[1]) Dies. Journ. [2] 76, 165.
[2]) Dies. Journ. [2] 75, 1.

wenig para-Verbindung gibt. Nach meiner Anschauung wäre es durchaus unverständlich, daß nur das am wenigsten (meta) und das am meisten (ortho) behinderte Isomere entstehen soll. Ich vermute jedoch, daß hierbei, bei der großen Anlagerungsfähigkeit der Aldehydgruppe, vielleicht labile Additionsprodukte entstehen, welche sich beim Nitrieren verschieden verhalten, ganz ähnlich, wie es nach meiner Ansicht[1]) bei der Amidogruppe der Fall zu sein scheint, — eine Ansicht, welche, was die Amidogruppe betrifft, in ähnlicher Weise auch früher schon von Flürscheim[2]) ausgesprochen worden ist.

Die erwähnten, von Flürscheim angekündigten Widersprüche mit meiner Theorie sollen sich nun speziell beziehen auf meine Ausführungen über Substitutionen im allgemeinen, über den Ersatz von Substituenten durch andere, sowie über den Einfluß von Substituenten auf die Acidität, welch letztere nach meinen dort begründeten Vermutungen stets am stärksten bei den ortho-Derivaten und am schwächsten bei den meta-Derivaten ausgesprochen zu sein scheint.

Ich selbst habe dort bewiesen, daß dies jedenfalls für die drei Sulfanilsäuren zutrifft (S. 54). Auch für die Sulfonsäuren des Phenols[3]) scheint dies nach meinen Beobachtungen zuzutreffen, und betreffs der drei Nitraniline ist dies z. B. durch Joh. Thiele[4]) einwandfrei nachgewiesen worden.

Da mir Flürscheim nun vorwirft, daß ich zwar seine Theorie[5]), welche auf andere Weise die orientierenden Einflüsse zu erklären sucht, recht unzureichend genannt habe, — eine Ansicht, welche übrigens auch von anderer Seite[6]) schon ausgesprochen worden ist — daß ich aber nicht zeige, warum und wo seine Theorie versagen soll, so möchte ich gleich hier bemerken, daß ich alle die Tatsachen, welche mich selbst bewogen haben, das Vorhandensein meta-orientierender Kräfte auszuschließen, und die meta-Orientierung einzig und allein als Resultat starker sterischer Behinderung der ortho- und der

---

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 2.
[2]) Dies. Journ. [2] 66, 326.
[3]) Ber. 40, 3633 (1907).
[4]) Ann. Chem. 347, 142 (1906).
[5]) Dies. Journ. [2] 66, 321.
[6]) Holleman, dies. Journ. [2] 74, 157.

para-Stellungen aufzufaßen, genau aufgezählt habe. Da Flürscheim nun stolz betont[1]), daß seine „eigene, äußerst einfache Substitutionstheorie dem gesamten, bisher bekannten Tatsachenmaterial ausnahmslos gerecht wird", und daß „noch kein einziger stichhaltiger Einwand vorgebracht" worden sei, so möchte ich hier vorläufig feststellen, daß diese von mir angeführten Tatsachen alle in starkem Widerspruch zu einer direkten meta-Orientierung, welche von Flürscheim angenommen wird, stehen.

Ehe ich nun auf die Einzelheiten der Beweisführung für diese meine Annahme nochmals näher eingehe, sei es mir gestattet, die Gegensätze unserer beiden Theorien hervorzuheben.

Flürscheim nimmt an, daß zu unterscheiden ist zwischen Substituenten mit starker Bindung (Halogene, NH_2) und solchen mit schwacher Bindung (NO_2, SO_3H).

Erstere orientieren nach ortho und para, letztere nach meta.

Stark haftende Substituenten sind nach ihm nun die ungesättigten, d. h. solche[2]), deren Haftatom, welches die Bindung mit dem Kern vermittelt, sich nicht in seinem höchstwertigen Zustand befindet, weshalb ihm auch größere Affinitätsmengen zur Verfügung stehen sollen, als einem schwach haftenden Substituenten, dessen Haftatom im höchstwertigen Zustande sich befindet.

Aus der ortho- und para-Orientierung der CH_3-Gruppe glaubt er dann umgekehrt schließen zu müssen, daß diese Gruppe jedenfalls nicht voll gesättigt ist.

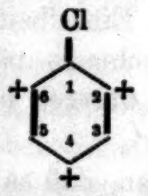
Die orientierende Kraft eines solchen Substituenten besteht dann nach ihm darin, daß infolge seiner stärkeren oder schwächeren Bindung am Kerne an den betreffenden bevorzugten Stellen Affinitätsüberschüsse auftreten, und daß diese Überschüsse der Grund sind für eine dort erfolgende Substitution, jedoch unter einer intermediär anzunehmenden Anlagerung.

Er geht dabei von dem Standpunkte aus, daß jedem Atom ein bestimmter Affinitätsinhalt zuzuerkennen ist, und daß zum

[1]) Dies. Journ. [2] 76, 179.
[2]) Dies. Journ. [2] 71, 498.

Zustandekommen einer Bindung von beiden Seiten stets gleichviel Affinität beigebracht werden muß.[1])

An der Bindung mit einem stark haftenden Substituenten nun, wie z. B. Cl, beteiligt sich deshalb das Kohlenstoffatom 1 auch sehr stark, und hat dann aus diesem Grunde für die Bindung mit 2 und 6 nur wenig Affinität mehr übrig, weshalb diese Bindungen nur schwach sind. Bei 2 und 6 treten deshalb Affinitätsüberschüsse auf, welche zum Teil dazu verwendet werden, 3 bezw. 5 stärker zu binden.



Dort ist deswegen wieder Affinitätsmangel und aus diesem Grunde sind dann auch die Bindungen 3:4 und 5:4 wieder schwach. Infolgedessen muß bei 4 wieder ein Überschuß auftreten, und es tritt also ortho- und para-Orientierung ein.

Umgekehrt tritt bei einem Substituenten mit schwacher Bindung, wie z. B. SO_3H, schon bei 1 Affinitätsüberschuß auf.

2 und 6 werden deshalb stark gebunden, und 3 bezw. 5 wieder schwach. Infolgedessen treten bei 3 und 5 Überschüsse auf, welche zum Teil wieder dazu verwendet werden, 4 stark zu binden. Hier tritt also dann meta-Orientierung ein, und der Überschuß bei 1 soll dann den leichten Ersatz der Sulfoxylgruppe z. B. durch die Nitrogruppe erklären.

Flürscheim nimmt also die Fortpflanzung des Einflusses des orientierenden Substituenten über ortho und meta nach para an, ganz im Sinne der Kekuléschen Formulierung des Benzolrings.

Was jetzt meine eigene Theorie betrifft, so habe ich mich auf den Standpunkt gestellt, daß bestimmte zentrale para-

[1]) Dies. Journ. [2] 76, 172 u. 173.

Beziehungen im Ringe anzunehmen sind (s. frühere Abhandl. S. 18), welchen, wie ich aus dem Verhalten des Acetylens z. B. abgeleitet habe, als „Pseudobindungen" jedoch nur geringere Affinitätsmengen, als den echten Ringbindungen, zur Verfügung stehen (S. 41). Sie sind an und für sich sehr labil und werden nur durch das feste Gefüge des Benzolrings stabil gemacht.

Die para-Derivate erscheinen dann gewissermaßen als zentrische ortho-Derivate, was jedenfalls mit der Ähnlichkeit des Verhaltens dieser beiden Arten von Isomeren durchaus im Einklang fest.

Weiter nehme ich — in Übereinstimmung mit Flürscheim — an, daß jedem Atom ein bestimmter Affinitätsinhalt zukommt.[1])

Im Gegensatze zu ihm jedoch behaupte ich, daß es nicht notwendig ist, daß zu einer Bindung von beiden Seiten gleich viel Affinität beigesteuert werden muß. Die Stärke der Bindung resultiert vielmehr ganz einfach im Sinne der Formel

$$\frac{m \cdot m'}{r^2},$$

welche ja für die gegenseitige Anziehung zweier Kräfte ganz allgemeine Gültigkeit hat, aus den von beiden Seiten zur Verfügung stehenden Affinitätsmengen. Die Größe r kann dann wohl nur durch sterische Behinderung (Platzmangel) beeinflußt werden (S. 23), d. h. je näher die beiden gebundenen Atome zusammentreten können, um so fester wird die Bindung sein.

Weiterhin habe ich angenommen, daß für die verschiedenen Bindungen verschiedene Affinitätsmengen notwendig sind, welche je innerhalb bestimmter Grenzen schwanken können.

Labile Bindungen entstehen dann also sowohl durch Mangel an Affinität, als auch durch Auseinandergedrängtwerden der Atome infolge von Platzmangel.

Den Anspruch an Affinitätszuschuß nun, den der Substituent A an ein Kohlenstoffatom stellt zur Ermöglichung einer Bindung, habe ich das „Valenzbedürfnis-C" des Substituenten A genannt.

---

[1]) Ich stehe jedoch nicht auf dem Standpunkte, daß man ohne weiteres schließen darf, daß die Atome in ihren verschiedenen Wertigkeitsstufen auch gleichen Affinitätsinhalt haben.

Da nach meinen Ausführungen ein Wasserstoffatom das kleinste Valenzbedürfnis-C zu haben scheint, so muß für jeden andern Substituenten mehr Affinität beigeschafft werden, als es vorher dem Wasserstoffatome gegenüber der Fall war, und dies geschieht in erster Linie durch Schwächung der Wasserstoffbindungen der direkt mit dem Kohlenstoffatome, welches den Substituenten trägt, in Beziehung stehenden ortho- und para-Stellungen. Von diesen beteiligt sich dann die ortho-Stellung in höherem Maße, als die para-Stellung, an der Beischaffung der nötigen Affinität.[1])

Ich stehe also — im Gegensatze zu der herrschenden Annahme — auf dem Standpunkt, daß den Substitutionen an echten, aromatischen Ringen keine Anlagerungen vorausgehen, und daß nur die mehr oder weniger große Lockerung der Wasserstoffbindungen der Grund für die Reaktionsbegünstigung der entsprechenden Stellungen ist. Bei sämtlichen Substituenten wäre dies also am meisten der Fall in ihrer ortho-Stellung; am wenigsten werden in ihrer meta-Stellung Störungen der Reaktionsfähigkeit dieser Stellungen von sterischen Verhältnissen bedingt.

Aus der größeren oder geringeren Reaktionsfähigkeit der ortho- bezw. der para-ständigen Substituenten schließe ich auf die Größe des Valenzbedürfnisses[2]) des beeinflussenden Substituenten.

Echte Orientierungen, d. h. Reaktionsbegünstigungen sind deshalb nach dieser meiner Erklärung nur in ortho- und para-Stellungen zu erwarten.[3])

Zur Erklärung der meta-Orientierung nun habe ich die Ansicht vertreten, daß mit der orientierenden Wirkung

---

[1]) Das habe ich daraus geschlossen, daß in den drei Nitrochlorbenzolen das Chloratom des ortho-Derivates am reaktionsfähigsten ist.

[2]) Dieses steigt in der Reihenfolge:

$$H < CH_3 < Cl(Br) < NH_2 < OH < SO_3H < NO_2 < C^{IV} < N^{III}$$

(S. 47). Bei gegenseitigem Einfluß zweier Substituenten ist im allgemeinen stets der mit kleinerem Valenzbedürfnis-C in erhöhtem Maße reaktionsfähig (S. 22).

[3]) Eine gewisse Steigerung der Reaktionsfähigkeit von meta-Stellungen stelle ich nicht in Abrede, doch ist diese bedeutend geringer, als die ortho- bezw. para-ständiger Substituenten.

d. h. Reaktionsbegünstigung eines Substituenten eine Reaktionshemmung Hand in Hand geht, welche dieser Substituent ausübt, und welche hervorgerufen wird durch sterische Verhältnisse (Platzversperrung) (S. 10).

Eine solche reaktionshemmende Platzversperrung orthoständiger Substituenten ist nun vor allen Dingen von V. Meyer und seinen Schülern an zahlreichen Beispielen schon bewiesen worden.

Weiterhin hat A. Werner, was mir leider bis jetzt entgangen war, schon früher den Standpunkt vertreten, daß die orientierende Wirkung vorhandener Substituenten sowohl von ihrer chemischen Natur, als auch von sterischen Ursachen herrührt.

Flürscheim erklärt nun, dieser letztere Satz müsse wesentlich eingeschränkt werden, weil „die sterische Hinderung, die ein Substituent auf das meta- und para-Kohlenstoffatom ausübt, kaum verschieden und in beiden Fällen ganz verschwindend" sei, so daß „sterische Ursachen in der Frage, ob meta- oder para-Orientierung eintritt, unmöglich mitbestimmend" sein können.[1])

Ich möchte mir die Frage erlauben, woher leitet denn Flürscheim die Berechtigung zu dieser Behauptung ab?

Man darf sich doch nicht auf den Standpunkt stellen, daß z. B. alles, was aus der Kekuléschen Benzolformel nicht ohne weiteres abgelesen werden kann, deshalb auch unmöglich ist.

Eine Benzolformulierung mit zentrischen para-Beziehungen würde eine para-Stellung, wie ich oben schon erwähnt habe, einfach als eine Art zentrischer ortho-Stellung erscheinen lassen, und dann wäre eine sterische Behinderung dieser para-Stellung immerhin nicht so „unmöglich", wie Flürscheim meint, der die Möglichkeit der Behinderung einer ortho-Stellung ja selbst zugibt.

Über die richtige Formulierung des Benzolrings ist durchaus noch nicht das letzte Wort gesprochen, und jede Annahme, die gewisse Erscheinungen, welche vorher unverständlich waren, dem Verständnis näher bringt, ist ein Beitrag zur richtigen Erkenntnis seiner Konstitution.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 501.

Was die Ursachen einer sterischen Behinderung nun betrifft, so habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß nach V. Meyer die verhindernden Radikale stets das größte Atomgewicht haben, und daß in diesem Satze das Wort „Atomgewicht" vielleicht besser durch das Wort „Volumen" zu ersetzen sei (S. 6), und daß außerdem bei kettenförmigen Substituenten in erster Linie das Volumen der dem Benzolkern direkt benachbarten Gruppe in Betracht käme (S. 7).

Ein solches Volumen setzt sich nun zusammen aus den einzelnen Atomvolumen, welche nach den neueren Auffassungen ja bestehen aus der eigentlichen Masse der Atome, vermehrt um die Hülle von gebundenem Äther, welche die Atome umgibt.[1])

Die sterische Behinderung hängt nun meiner Ansicht nach nicht nur von diesem Gesamtvolumen ab, sondern wird sicher noch vergrößert durch bestimmte Eigenschwingungen, welche solche einzelne Gruppen im Moleküle ausführen können. Anders wäre es mir sonst nicht erklärlich, warum beim Sulfonieren des Phenols, wie ich festgestellt habe[2]), die ortho-Substitution sowohl begünstigt wird durch Temperaturerniedrigung[3]), als auch durch Konzentrationsverminderung.

Durch Temperaturerniedrigung nämlich müssen solche Schwingungen kleiner werden, wodurch die ortho-Stellung, die ja nach meinen Ausführungen stets die lockerste Bindung hat, der Reaktion leichter zugänglich wird, und außerdem wird hierdurch sowohl, wie auch durch Konzentrationsverminderung die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt, so daß also diese bevorzugte ortho-Stellung, welche ja infolge des Wiederrückwärtsschwingens der substituierenden Gruppe jeweils etwas weniger behindert ist, bei dem langsameren Verlauf der Reaktion entsprechend häufiger Gelegenheit findet, im entlasteten Zustande sich an der Reaktion zu beteiligen.

---

[1]) J. Traube, Centralbl. 1907, I. 785.

[2]) Ber. 40, 3630 (1907).

[3]) Es bestätigt sich — in diesem Falle wenigstens — also das Gegenteil der von mir S. 8 ausgesprochenen Vermutung, daß sterische Behinderung sich vielleicht durch Temperaturerhöhung brechen lasse.

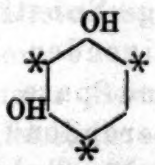
Unter Orientierung nun verstehen wir fraglos eine Reaktionsbegünstigung bestimmter Wasserstoffatome, und für die ortho- und para-Orientierungen trifft dies auch durchaus zu.

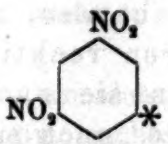
Phenol und Anilin lassen sich z. B. bedeutend leichter substituieren, als Benzol.

Da nun nach den Flürscheimschen Erklärungen Affinitätsüberschüsse in allen Fällen der Grund für die entsprechende Orientierung sind, so müßte man nach ihm im Falle der meta-Orientierung gleichfalls eine Reaktionserleichterung erwarten, wie es bei den ortho- und para-Orientierungen der Fall ist.

Dies ist aber nicht der Fall: meta-Orientierungen erfolgen kaum leichter, als Substitutionen im unbesetzten Benzolring (S. 8). Ich erinnere an das Chlorieren, Nitrieren usw. von Nitrobenzol.

Weiterhin müßte nun eine Vereinigung des reaktionsbegünstigenden Einflusses von zwei Substituenten stets dann erfolgen, wenn sie in meta-Stellung zueinander stehen (S. 24).





Tatsächlich trifft dies aber nur zu, und zwar in hohem Maße, bei ortho- und para-Orientierungen.

Die entsprechenden Wasserstoffatome des Resorcins sind z. B. bedeutend reaktionsfähiger, als die des Phenols. Wie ich in meiner erwähnten Abhandlung (S. 25) angeführt habe, tritt dies bei Synthesen von Cumarinen usw. deutlich zutage, wo Phenol kaum in Reaktion tritt, während dies bei Resorcin in sehr glatter Weise der Fall ist.

Weiterhin erfolgt auch der Eintritt von Sulfoxylgruppen in das Resorcin bedeutend leichter. Wie Hantzsch[1]) nämlich nachgewiesen hat, geht Resorcin mit zwei Molekülen Schwefelsäure schon bei 60° sehr rasch und anscheinend quantitativ in seine 4-6-Disulfonsäure über, während Phenol, selbst nach vielstündigem Erhitzen mit beinahe vier Molekülen Schwefelsäure

[1]) Ber. 40, 3537 (1907).

auf 90°—100°, nur zu etwa 70% in die 2-4-Disulfonsäure umgewandelt wurde.[1]).

Gerade das Gegenteil wieder ist jedoch bei den „meta-orientierenden Substituenten" der Fall. Stehen z. B. zwei Nitrogruppen in meta-Stellung zueinander, so scheint — im Gegensatz zu den ortho- und para-Orientierungen — das meta-ständige Wasserstoffatom sogar noch weniger reaktionsfähig zu sein, als es die Wasserstoffatome des nicht substituierten Benzolrings sind.

Es ist nämlich erst vor wenigen Jahren gelungen, das symmetrische Dinitrochlorbenzol durch direkte Chlorierung von m-Dinitrobenzol zu erhalten[2]), und zwar nur mit Hilfe von sogenannten Chlorüberträgern, nachdem es schon früher verschiedentlich mit negativem Erfolge versucht worden war.[3])

Auch die Sulfonierung von m-Dinitrobenzol gelingt nach den Angaben von Limpricht[4]) selbst mit rauchender Schwefelsäure nur sehr schwer, und auch umgekehrt läßt sich diese symmetrische m-Dinitrobenzolsulfonsäure nur durch sehr langes Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Nitriersäure erhalten.[5])

Man sieht also, meta-ständige Substituenten vereinigen ihren reaktionsbegünstigenden Einfluß nur dann, wenn sie nach ortho und para orientieren, während die „nach meta orientierenden" Substituenten im Gegenteil die weitere meta-Substitution erschweren, wenn sie selbst sich in dieser gegenseitigen Stellung befinden.

Es ist demnach der meta-orientierende Einfluß grundverschieden von dem, der ortho- und para-Orientierung hervorruft, und diesen meta-orientirenden Einfluß durch Annahme starker, sterischer Behinderung der ortho- und para-Stellungen zu deuten, ist doch nicht so „unmöglich", wie Flürscheim meint.

---

[1]) Jul. Obermiller, Ber. 40, 3631 (1907).

[2]) D.R.P. 108165 der Akt.-Ges. f. Anilinfabr. Berlin. Centralbl. 1900, I. 1115.

[3]) Mac. Kerrow, Ber. 24, 2939 (1891).

[4]) S. Beilstein II, 126.

[5]) Limpricht, Ber. 8, 289 (1875); 9, 554 (1876); Loring Jackson und Earle, Centralbl. 1903, I, 963.

Wenn echte meta-Orientierungen wirklich vorhanden wären, dann sollte man weiterhin erwarten, daß auch die Reaktionst fähigkeit anderer Substituenten in erhöhtem Maße ausgebilde- ist, wenn sie sich in meta-Stellung zu einer Nitrogruppe z. B. befinden.

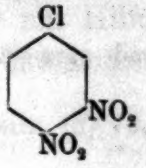
Gerade das Gegenteil ist aber wieder der Fall. Bei den Nitrochlorbenzolen ist tatsächlich das Chloratom des ortho-Derivates am reaktionsfähigsten, und das des meta-Derivates ist es am wenigsten, d. h. es ist fast gar nicht ersetzbar.

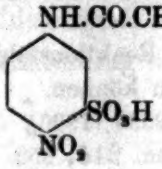
In noch höherem Maße ist seine Reaktionsfähigkeit dann gesteigert bei 2-4-Dinitrochlorbenzol, oder gar beim Pikrylchlorid (S. 4).

An diesen letzteren Fällen sehen wir also, daß auch bei Substituenten, welche für gewöhnlich nach meta orientieren, ein reaktionsbegünstigender Einfluß nachzuweisen ist, welcher sich in erster Linie auf die ortho- und para-Stellungen erstreckt, und dieser Einfluß wird in der für ortho- und para-Orientierungen normalen Weise durch gegenseitige meta-Stellung mehrerer solcher Substituenten noch weiterhin gesteigert.

Ein weiterer Beweis für meine Annahme ist, daß — worauf ich gleichfalls schon aufmerksam machte (S. 9) — die „meta-orientierende Kraft" der Nitrogruppe, und auch der Sulfoxylgruppe, schon durch relativ schwach nach ortho- und para-orientierende Substituenten, wie z. B. ein Chloratom, ausgeschaltet wird, wenn solche Substituenten nämlich eben nach den ortho- bezw. para-Stellungen dieser „meta-orientierenden" Gruppen hin orientieren, was doch auch nur dadurch zu erklären ist, daß die sterische Behinderung, welche von diesen Gruppen ausgeht, durch weitere Reaktionsbegünstigung der behinderten Stellen gebrochen werden kann.

Als Beispiele führte ich an, daß durch Nitrierung von m-Nitrochlorbenzol bezw. Acetyl-m-sulfanilsäure ein 3-4-Dinitrochlorbenzol bezw. eine 4-Nitro-acetyl-m-sulfanilsäure entsteht.



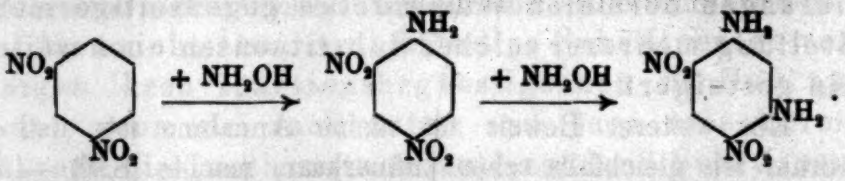


Was den letzteren Fall der Acetyl-m-sulfanilsäure anbetrifft, so habe ich mich vor Jahren durch zahllose Versuche selbst davon überzeugt, daß diese Substitution fast ausschließlich erfolgt.

Ganz ähnlich kann man auch im Naphthalinring, wo doch sicher mindestens einer der beiden Ringe ein echter Benzolring ist (S. 16), ganz allgemein die Beobachtung machen, daß eine α-ständige Nitrogruppe keinen meta-orientierenden Einfluß mehr ausübt.

Nun gibt es sogar noch Fälle, welche ganz genau beweisen, daß tatsächlich auch Nitrogruppen allein nach ortho und para orientieren[1]) können, wenn sie sich nämlich selbst in der reaktionsbegünstigenden meta-Stellung zueinander befinden.

So ist von **Meisenheimer**[2]) festgestellt worden, daß sich mit Hilfe von Hydroxylamin zwei Amidogruppen hintereinander ganz direkt in m-Dinitrobenzol einführen lassen, unter Bildung von 2-4-Dinitranilin bezw. 4-6-Dinitro-m-phenylendiamin.



Außerdem ist von **Hepp**[3]) gefunden worden, daß sich Nitrobenzole mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung direkt zu o- und p-Nitrophenolen oxydieren lassen.

Nitrobenzol selbst trat allerdings anscheinend nicht in Reaktion. **m-Dinitrobenzol** wurde sehr langsam dabei in ein Gemisch von hauptsächlich 2-6-Dinitrophenol mit sehr wenig 2-4-Dinitrophenol verwandelt, und das **symmetrische Trinitrobenzol** ging schon mit der berechneten Menge Ferricyankalium sehr rasch und glatt in Pikrinsäure über.

Hier liegen also ganz echte Orientierungen, d. h. Reaktionsbegünstigungen ortho- und para-ständiger Wasserstoffatome vor, welche von Nitrogruppen aus-

---

[1]) d. h. die Reaktionsfähigkeit ortho- und para-ständiger Wasserstoffatome erhöhen können.

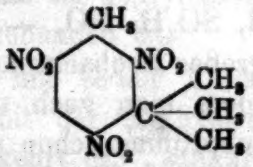
[2]) Ber. 39. 2536 (1906).

[3]) Ann. Chem. 215, 352.

gehen, und diese Orientierungen werden auch durch mehrere unter sich meta-ständige Nitrogruppen in steigendem Maße in genau derselben Weise weiter begünstigt, wie die Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im Falle der Nitrochlorbenzole.

Besonders interessant ist es, daß beim Oxydieren von m-Dinitrobenzol vorzugsweise das 2-6-Dinitrophenol gebildet wurde. Dies steht durchaus mit meiner Annahme im Einklang, daß ortho-Stellungen an und für sich stets am reaktionsfähigsten sind. Es handelt sich im Einzelfalle dann nur darum, Bedingungen ausfindig zu machen, um die sterische Behinderung, welche in dieser Stellung am meisten zur Geltung gelangt, zu brechen, und das scheinen in erster Linie, wie nach meinen obigen Ausführungen zu schließen ist, Bedingungen zu sein, welche die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen.

Es ist mir nun auch ein Fall bekannt, wo umgekehrt die CH_3-Gruppe, welche doch — auch nach Flürscheim — für gewöhnlich nach ortho und para orientiert, starke „meta-Orientierung" äußert. m-Isobutyltoluol, das Ausgangsprodukt für den sog. künstlichen Moschus,



wird fabrikmäßig gewonnen durch Behandlung von Toluol mit Isobutylbromid und Aluminiumchlorid. Als Nebenprodukt entsteht übrigens zum Teil das para-Derivat.

Diese merkwürdige Tatsache ist doch nur verständlich durch die von mir gemachte Annahme (S. 9), daß der Einführung einer größeren Gruppe selbst auch wieder größere Hindernisse entgegenstehen, und diese Hindernisse sind eben in ortho- und para-Stellungen größer, als in meta-Stellungen.

Alle diese Beispiele beweisen also zur Genüge, daß Flürscheim seine Behauptung[1]), daß die meta-Orientierung in keinem Falle durch sterische Behinderung zu erklären sei, nicht aufrecht erhalten kann.

Wenn er mit Hilfe seiner reichhaltigen, in erster Linie der Literatur entnommenen Zusammenstellung von orientieren-

[1]) Dies. Journ. [2] 76, 178.

den Substituenten mir nun beweisen will, daß größere Atomkomplexe, als es die Nitrogruppe ist, nach ortho und para orientieren können, so verweise ich darauf, daß ich gesagt habe (S. 7), und was ich auch in diesen Zeilen schon erwähnt habe, daß bei kettenförmigen Substituenten in erster Linie die „dem Benzolkern direkt benachbarte Gruppe" in Betracht kommt.

Die große Anzahl der von Flürscheim angeführten Substituenten beweist übrigens für seine Anschauung ebensoviel, wie für die meinige.

Obwohl ich mich nun zwar verleiten ließ, an der Hand seiner selteneren und weniger studierten Substituenten zu zeigen, daß mit steigendem Volumen des Substituenten meta-Orientierung eintritt (S. 7), so möchte ich doch hier ausdrücklich feststellen, daß Literaturangaben nicht unter allen Umständen beweiskräftig sind, da selbst der größte Chemiker fehlerhafte Angaben machen kann.

Es ist meiner Ansicht nach durchaus genügend, solche Einflüsse an der Hand der, auch technisch, wichtigsten Substituenten — CH_3, Cl, NH_2, OH, SO_3H, NO_2 — zu studieren, worüber zudem noch ein sehr großes Beobachtungsmaterial vorliegt und zwar ein solches, bei dem man auch am ehesten annehmen darf, daß es einer Nachprüfung schon unterzogen worden ist. Von den von mir angeführten Beispielen habe ich übrigens früher selbst eine größere Anzahl experimentell bestätigen können.

Durch diese Beispiele ist nun jedenfalls erwiesen, daß sowohl ortho- und para-Orientierungen von der Nitrogruppe ausgehen können, als auch, daß die Methylgruppe nach meta orientieren kann, — Tatsachen, welche durch die Flürscheimsche Theorie keine Erklärung finden können.

Wie ich oben schon erwähnt habe, hat nun vor einiger Zeit Holleman[1]) die Flürscheimsche Theorie einer Kritik unterzogen, worin er diese Versuche zur Erklärung der orientierenden Einflüsse für vollkommen mißlungen erklärt. Von den Einzelheiten dieser Kritik, welcher ich mich in allen Stücken anschließe, möchte ich herausgreifen, daß

[1]) Dies. Journ. [2] 74, 157.

Holleman speziell die „unbestimmten" Begriffe einer „losen" und „festen" Bindung als „sehr willkürliche" bezeichnet hat. Gegen diese Kritik wendet sich nun Flürscheim mit dem Bemerken[1]), daß Holleman zu übersehen scheine, daß er die Bindungsfestigkeit aus dem Sättigungsgrade des an den Kern gebundenen Atoms ableite.

Ich selbst glaube nun kaum, daß Holleman dies übersehen hat, und stelle mich selbst auch durchaus auf den Standpunkt von Holleman. Ich bestreite Flürscheim die Berechtigung, daraus, daß z. B. der Stickstoff dreiwertig auftritt, ohne weiteres zu schließen, daß er sich mit mehr Affinität an einer Bindung beteiligt, als wenn er fünfwertig auftritt. Andere Zustände der Atome können recht wohl einen anderen Affinitätsinhalt haben.

Wenn das Chloratom nach Flürscheim als ungesättigter Substituent fest haftet, die Nitrogruppe dagegen als gesättigter Substituent nur schwach haftet, dann verstehe ich nicht, warum die Nitrogruppe tatsächlich so schwer abgespalten werden kann, und warum z. B. im Pikrylchlorid das Chloratom so außerordentlich labil gebunden ist.

In Schwierigkeit mit seiner Auffassung kommt Flürscheim denn auch mit der Methylgruppe, aus deren Verhalten er selbst umgekehrt die „willkürliche Annahme"[2]) ableitet, daß der „Kohlenstoff der Alkylreste eine Mittelstellung zwischen ungesättigten und übersättigten Atomen" einnimmt, weshalb man „aus seinem Sättigungsgrade seine Orientierung nicht direkt ablesen" kann.[3]) Mit diesem doch recht künstlichen Erklärungsversuch verwahrt er sich dagegen, daß Holleman das Verhalten der Methylgruppe, welche doch eigentlich als „gesättigter" Substituent nach meta orientieren sollte, eine Ausnahme genannt hat.

Holleman hat nun außerdem darauf aufmerksam gemacht, daß an allen Punkten, wo nach den Flürscheimschen Erklärungen eine starke und eine schwache Bindung sich befindet, demgemäß auch gleichviel Affinität für eine

---

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 498.
[2]) Dies. Journ. [2] 71, 499.
[3]) Dies. Journ. [2] 76, 168.

Addition zur Verfügung stehen müßte, und dies wäre in allen ortho- und meta-Stellungen der Fall (s. die obigen Formelbilder). Flürscheim sagt nun, dies sei zwar einleuchtend[1]), doch seien die Formelbilder, aus welchen Holleman diesen Schluß ziehe, nicht die seinigen. Da er dann nun zeigt, wie er selbst seinen Gedankengang graphisch dargestellt habe, so muß ich darauf verweisen, daß die von Flürscheim dort gegebenen Formelbilder durchaus verschieden sind von denen, auf welche Holleman Bezug genommen hat[2]), und daß sie, meiner Ansicht nach, trotzdem den Einwand Hollemans in keiner Weise erschüttern.

Zu den Flürscheimschen Formulierungen habe ich nun selbst noch zu bemerken, daß es mir bei seiner Erklärung des ortho- und para-orientierenden Einflusses sehr unwahrscheinlich vorkommt, daß die beiden Einflüsse, welche von dem in 1 sitzenden „starken" Substituenten ausgehen, und welche über 2 und 3 bezw. 6 und 5 nach 4 gelangen, dort gewissermaßen Halt machen, um gemeinsam einen großen Affinitätsüberschuß bei 4 zu erzeugen.

Wenn einer der beiden, sich in 1 abzweigenden, Einflüsse bis 4 sich fortgesetzt hat, so muß er, meiner Ansicht nach, das Bestreben haben, dort mindestens eine ähnliche Verteilung der Affinität hervorzurufen, wie er es bei 2 bezw. 6 getan hat, d. h. er sucht einen Teil des Überschusses zur stärkeren Befestigung z. B. von 5 zu verwenden. Da demnach hier bei 4 zwei entgegengesetzte Bestrebungen zusammentreffen, so müssen sie unter allen Umständen in ein gegenseitiges Gleichgewicht kommen, und daß in diesem Falle dann die Affinitätsüberschüsse auch gerade wieder in ortho- und para-Stellungen auftreten, erscheint mir persönlich mindestens sehr unwahrscheinlich.

Bei der Erklärung seines meta-orientierenden Einflusses nimmt nun Flürscheim das Auftreten eines Überschusses gleich bei 1 schon an — infolge des Haftens eines „schwachen" Substituenten — und sucht dadurch die leichte Substituierbarkeit der Sulfoxylgruppe verständlich zu machen. Dann

---

[1]) Dies. Journ. [2] **76**, 165.
[2]) Dies. Journ. [2] **66**, 326.

müßte dasselbe aber auch im Falle der Nitrogruppe zu erwarten sein, und dies trifft keineswegs zu. Die Nitrogruppe läßt sich im allgemeinen kaum durch eine andere Gruppe ersetzen und sitzt vielmehr sehr fest im Kerne, fester jedenfalls, als die „starken" Halogene.

Ein Einwand, der für beide Formulierungen der Einflüsse noch zu machen wäre, ist der, daß die vierten Kohlenstoffvalenzen, welche auf die Stärke der Bindungen doch sicher einen großen Einfluß ausüben, gar nicht berücksichtigt sind.

Die Flürscheimschen Formulierungen sollen nun unter anderem auch erklären, warum Ausbeuten an ortho-Verbindungen niemals auch nur annähernd zwei Drittel der Theorie ausmachen.[1]) Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß die Salicylsäurebildung doch etwa quantitativ verläuft. Wenn es sich hierbei auch, der herrschenden Ansicht nach, um eine Umlagerung handelt, was aber noch keineswegs einwandfrei bewiesen ist, so ist dabei doch ein orientierender Einfluß unter allen Umständen maßgebend.

Zum Schluß möchte ich mich jetzt noch gegen einige spezielle Bemerkungen von Flürscheim wenden, welche zeigen, daß er Folgerungen aus meiner Theorie zieht, nachdem er vorher einzelne Grundanschauungen derselben willkürlich selbst durch private Auffassungen ersetzt hat.

Er sagt nämlich[2]), meine Ableitung der orientierenden Einflüsse sei „nicht folgerichtig", denn die Wasserstoffatome müßten gegenüber dem „zentralen Ausgleich restlicher Affinität bevorzugt sein", d. h. die Zentralvalenzen hätten den für einen Substituenten nötigen Affinitätszuschuß allein zu leisten, und alle Wasserstoffbindungen müßten deshalb ungeschwächt bleiben. Deshalb könne man bei „folgerichtiger Anwendung von Obermillers Prinzip überhaupt nicht voraussehen, wo Substitution einzutreten hat, indem alle Kohlenstoff- und Wasserstoffatome gleich begünstigt bleiben", genau wie „im unsubstituierten Benzole".

Hierbei muß ich zuerst fragen, woher weiß denn Flür-

[1]) Dies. Journ. [2] 71, 502.
[2]) Dies. Journ. [2] 76, 173.

scheim so ganz genau, daß die „Wasserstoffatome gegenüber dem zentralen Ausgleich restlicher Affinität bevorzugt“ sind?

Wenn dieser Schluß auch vielleicht aus meiner Annahme des v. Baeyerschen Benzolringes gezogen werden könnte, so ist doch darauf zu verweisen, daß bei dieser Formulierung des Benzolringes nicht gesagt ist, daß für die zentrischen Bindungen weniger Affinität übrig bleibt, als es für die Wasserstoffbindungen nötig ist, und aus den Schlüssen, welche ich aus dem Ersatz von Substituenten durch andere gezogen habe (S. 22), erhellt jedenfalls, daß beim gegenseitigen Einfluß von zwei Substituenten stets derjenige Substituent, welchem ich das kleinere Valenzbedürfnis-C zugesprochen habe, labiler gebunden ist.

Da man nun annehmen kann, daß im Benzolringe die Methingruppen gewissermaßen innere Substituenten voneinander sind, so folgt daraus jedenfalls, daß in den echten Ringbindungen diese Substituenten CH, welche ja ein größeres Valenzbedürfnis-C haben, als der Wasserstoff, in festerer Bindung stehen, als die verschiedenen Wasserstoffatome, und dann muß auch bei einer weiteren Substitution[1]) die schwächere Wasserstoffbindung in noch höherem Maße labil gemacht werden, als es bei diesen echten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen der Fall ist. In ähnlicher Weise erfolgt dann wohl auch ein solcher Ausgleich durch die zentrischen Bindungen, und daraus, daß ich gesagt habe, daß die zentrischen Bindungen schwächer sind, als die Ringbindungen, folgt, wie gesagt, noch lange nicht, daß sie auch schwächer sind, als die Wasserstoffbindungen.

Im übrigen ist es ja eine meiner ersten Voraussetzungen gewesen, die mir zur Erklärung dieser Verhältnisse notwendig schienen, daß in erster Linie die ortho- und para-ständigen Wasserstoffbindungen den Verlust zu tragen haben, wie ich auch klar und deutlich ausgesprochen habe (S. 19), — eine Voraussetzung übrigens, welche ich aus der Reaktionsfähigkeit der Chloratome in den Nitrochlorbenzolen abgeleitet habe.

Ich verstehe deshalb nicht, mit welchem Rechte Flürscheim auch noch die folgende, merkwürdige Folgerung ab-

---

[1]) Wodurch ja das Valenzbedürfnis-C des „inneren“ Substituenten CH erhöht wird.

leitet, daß nach meiner Annahme des Bestrebens nach möglichst symmetrischer Verteilung der Affinität bei etwaiger Lockerung der Wasserstoffbindungen sich notwendig ein „Gleichgewichtszustand mit gleichmäßiger Lockerung aller Wasserstoffatome" herstellen müsse.

Bemerken möchte ich hierzu noch, daß ich wohl von der absolut symmetrischen Verteilung der Kräfte im nicht substituierten Benzolringe ausging, daß ich aber andererseits deutlich ausgesprochen habe, daß durch Eintritt eines Substituenten Gleichgewichtsstörungen hervorgerufen werden, welche, ohne daß die symmetrische Verteilung der Kräfte „wesentlich" gestört werde, in den orientierenden Einflüssen ihren Ausdruck finden (S. 19).

Die Mühe, die sich Flürscheim gibt, mir genau vorzurechnen, daß bei ganz symmetrischer Verteilung der Kräfte alle Wasserstoffatome stets gleich reaktionsfähig sein müßten, hätte er sich also sparen können. Daß dies bei dieser seiner Voraussetzung zutrifft, glaube ich ihm ohne weiteres.

Wenn er nun außerdem noch anführt, daß nach mir ja auch nach erfolgter Substitution „die Stärke der Kernbindungen sowohl, wie der Diagonalbindungen unverändert bleiben soll", so weise ich darauf hin, daß ich nur davon sprach, daß diese Bindungen zwar das „Bestreben" haben, den durch Eintritt eines Substituenten erlittenen Affinitätsverlust wieder auszugleichen (S. 19), daß aber andererseits die Festigkeit des Ringes in dem Maße nachläßt, als durch eintretende Substituenten eine größere Darreichung von Affinität notwendig wird (S. 21).

Es möge mir bei dieser Gelegenheit noch gestattet sein, einige kleine Unrichtigkeiten, welche in meiner ersten Abhandlung enthalten sind, und an deren Grundgedanken übrigens nichts ändern, richtig zu stellen.

S. 21 habe ich erwähnt, daß Anthracen sich mit Vorliebe in β-Stellung und nur schwer in α-Stellung sulfonieren lasse.

Dies ist nicht richtig. Das Gesagte gilt vielmehr nur für Anthrachinon, oder auch ms-Dichloranthracen; es beweist jedenfalls trotzdem, daß die sterische Behinderung, welche von der Sulfoxylgruppe ausgeht, größer ist, als die der Nitrogruppe, da Anthrachinon auch beim Kochen mit Salpetersäure nur α-Nitroanthrachinon gibt.

Ferner erwähnte ich S. 36, daß die zwei γ-Kohlenstoffatome des Anthracens mit Chlor keine Additionen eingehen, wohl aber diejenigen des Phenanthrens.

Dies ist gleichfalls nicht richtig, wie aus der Literatur zu ersehen ist. In beiden Fällen findet dort Addition von Halogenen statt. Die anderen an dieser Stelle angeführten Beispiele haben aber jedenfalls noch Beweiskraft genug, um zu zeigen, daß sich die γ-Kohlenstoffatome des Anthracens noch in einem ausgesprocheneren aromatischen Zustande befinden, als es beim Phenanthren der Fall ist.

Über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Oxyde und Chlorhydrine des Hexylens und Tetramethyläthylens;

von

K. Krassusky und **L. Duda.**

Die Untersuchung der Wirkung des Ammoniaks auf die Oxyde des Hexylens und Tetramethyläthylens bietet ein doppeltes Interesse. Erstens sind die α-Oxyamine, deren Entstehung man bei der Reaktion voraussetzt, im allgemeinen wenig bekannte Verbindungen. Dank der Synthesen Paals und Weidenkaffs[1]), nach welchen aus Estern der Amidosäuren und organischen Verbindungen α-Oxyamine entstehen, wurden die letzteren ziemlich ausführlich in den letzten Jahren beschrieben. Vor einigen Jahren, als einer von uns die Untersuchungen über die Wirkungen des Ammoniaks auf organische α-Oxyde anstellte, waren bloß einige α-Oxamine bekannt, vollkommen aber nur eins, von Ludwig Knorr[2]) aus dem Äthylenoxyd und Ammoniak dargestellt. Zweitens

---

[1]) Ber. 39, 4344.

[2]) Ber. 30, 909.

war es von großem Interesse, die Reaktionsfähigkeit zwischen den Oxyden des Hexylens und Tetramethyläthylens mit Ammoniak zu vergleichen, besonders in Anbetracht dessen, daß die Reaktion zwischen den Oxyden des Äthylens und Ammoniaks nach Würtz[1]) und Knorr[2]) schon bei niedriger Temperatur unter Wärmeentwicklung sehr energisch verläuft. Das Trimethylenäthylenoxyd reagierte dagegen nach Krassusky und Riger[3]) bei Zimmertemperatur langsamer und mußte bis 100° erwärmt werden, um daraus das entsprechende Oxamin zu erhalten, d. h. es trat die reciproke Erscheinung von dem ein, was von der Additionsfähigkeit des Wassers zu α-Oxyden bekannt ist.

Äthylenoxyd addiert bei Zimmertemperatur Wasser sehr träge, und zur Bildung des Glycols ist es notwendig, es mit Wasser auf 100° zu erwärmen; Trimethyläthylenoxyd dagegen reagiert bei Zimmertemperatur mit Wasser unter Bildung von Glycol und unter Wärmeentwicklung leicht.

Diese Tatsachen führen zur Aufstellung der Hypothese, daß die Additionsfähigkeit des Ammoniaks zu α-Oxyden entweder von der Struktur derselben abhängt und im umgekehrten Sinne vor sich geht, wie dies Eltekoff[4]) für Wasseraddition zu α-Oxyden feststellte, oder daß die Struktur der α-Oxyde einen geringeren Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit mit Ammoniak ausübt. Einen bedeutenderen Einfluß dagegen auf die obenerwähnte Reaktion muß man der Größe des Moleküls zuschreiben.

Die letztere Ansicht wird durch das Demjanoffsche[5]) Verfahren zur Darstellung von Tetramethylenoxamin aus der wäßrigen Ammoniaklösung und Tetramethyläthylenoxyd unterstützt. Nach diesem Verfahren wurde 1 Teil Tetramethyläthylenoxyd mit 15 Volumenteilen konzentrierter Ammoniaklösung in einer zugeschmolzenen Röhre 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man

---

[1]) Ann. Chem. 114, 51.

[2]) Ber. 30, 910.

[3]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 39, 460.

[4]) Ber. 16, 395.

[5]) Doktorarbeit „Über die Wirkung von Salpetersäureanhydrid und Untersalpetersäure auf Alkylene", Moskau 1899, S. 48; Chem. Centr. 70, 1064.

sieht also, daß auch Tetramethyläthylenoxyd, das die größte Additionsfähigkeit zu Wasser besitzt, mit Ammoniak träger als Äthylen- und Trimethyläthylenoxyd reagiert. Der Vergleich der Reaktionsfähigkeit des Hexylenoxydes (erhalten aus Mannit) und Tetramethyläthylenoxydes mit Ammoniak kann ein wertvolles Material zur Erklärung der aufgestellten Frage geben, da bei gleichem Molekulargewicht das erste von ihnen den Sauerstoff an zwei sekundäre Kohlenstoffatome, das zweite an zwei tertiäre gebunden enthält.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Oxyd und das Chlorhydrin des Hexylens.

Darstellung und Reinigung des Hexylenoxydes.

Zur Reaktion wurde ein aus Mannit dargestelltes Hexylen verwendet. Das Hexylen wurde über Natrium bei 67,5°—68,5° destilliert. Die Addition von unterchloriger Säure wurde im Entstehungsmoment der letzteren aus Natriumhypochlorit und Essigsäure[1]) bewerkstelligt. Zu diesem Zwecke wurde 1 Kilogramm Chlorkalk unter Kühlung des Kolbens mit 3 Liter Wasser übergossen und unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Alsdann wurden ca. 2,5 Liter gesättigter Sodalösung hinzugefügt. Beim Zusatz derselben wurde die Flüssigkeit in kleinen Portionen häufig mit Sodalösung geprüft, um einen Überschuß von Soda zu vermeiden und um einen vollständigen Niederschlag von Calciumcarbonat zu erzielen. Wurde der Brei zu dick, so wurde er noch mit einem Liter Wasser verdünnt, gut umgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hatte; die alsdann filtrierte Lösung wurde titriert. Die erhaltene Natriumhypochloritlösung enthielt 2—4% unterchloriger Säure. Von der Essigsäure wurde mehr als die theoretische Menge angewandt. Die Reaktion führte man in einer Stöpselflasche aus, in welche man Eis, Essigsäure, Hexylen und Natriumhypochloritlösung in kleinen Portionen einbrachte. Der etwaige Überschuß von unterchloriger Säure wurde durch Natriumbisulfit zersetzt. Das auf diese Weise erhaltene Chlorhydrin des Hexylens wurde unmittelbar in Oxyd

[1]) Wagner und Slavinski, Ber. 32, 2064.

übergeführt und zwar durch Zusatz von überschüssiger Pottasche und Ätzkali zu dem Reaktionsprodukte und durch Destillation mit Wasserdampf. Diese wurde so lange fortgesetzt, bis die letzten Öltropfen mit Wasserdampf übergegangen waren. Nach Sättigung der Destillate mit kohlensaurem Kali wurde die so entstandene obere Schicht von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und über Ätzkali nochmals destilliert. Aus 83 g Hexylen wurden 62 g dieses Hexylenoxydes vom Siedepunkt 105°—115° erhalten. Da das Präparat nicht vollständig rein war, indem es ein gewisses Quantum Hexylen und ungesättigte Chlorverbindungen enthielt, auch durch fraktionierte Destillation nicht rein zu erhalten war, führten wir[1]) die Reinigung mit 1 prozent. Permanganatlösung durch, welche auf reines Hexylenoxyd nicht einwirkt. Zur Reinigung desselben gaben wir Permanganat bis zur violetten Färbung der Flüssigkeit hinzu. Bei einem Versuche haben wir z. B. aus 40 g Hexylenoxyd vom Siedepunkt 107°—112° etwa 30 g eines bei 109°—110° siedenden Produktes erhalten. In dem so gereinigten Hexylenoxyd wurde Chlor mittelst der Beilsteinschen Probe nicht nachgewiesen, während das durch die fraktionierte Destillation gereinigte Präparat immer Chlorverbindungen enthielt.[2])

Addition des Ammoniaks an Hexylenoxyd.

Hexylenoxyd reagiert mit einer wäßrigen Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur sehr langsam. Das Volumen des in einer zugeschmolzenen Röhre befindlichen Hexylenoxyds mit 3 Volumen 33 prozent. Ammoniak erleidet selbst nach einigen Monaten keine Änderung. Eine bemerkbare Reaktion tritt beim Erwärmen der Röhre auf 45° im Laufe von 60 Stunden auch nicht ein, d. h. die obere Schicht des sich über der ammoniakalischen Lösung befindlichen Hexylenoxydes behält

[1]) Journ. Russ. phys. chem. Gesellsch. 36, 1124.

[2]) Dieses Verfahren ist auch zur Reinigung von anderen sich nicht sehr rasch mit Wasser verbindenden α-Oxyden anwendbar, z. B. Trimethyläthylenoxyd läßt sich, obwohl eine Verminderung der Ausbeute eintritt, in dieser Weise reinigen. Um also den Verlust des Körpers zu vermeiden, ist es empfehlenswert, die Reinigung unter guter Kühlung, z. B. durch Zusatz von Eis, durchzuführen.

ihr ursprüngliches Volumen. Nach dem Erwärmen der Röhre auf 100° während 5—6 Stunden verschwindet die Schicht des Hexylenoxydes und statt ihrer entsteht eine untere gelbliche Schicht, die nach kurzem Erwärmen mit der ammoniakalischen Flüssigkeit eine homogene Lösung bildet. Beim Öffnen der Röhre war ein geringer Druck bemerkbar. Die Isolierung des Oxyamins kann man auf zweierlei Weise ausführen: entweder durch Sättigung der Flüssigkeit mit Ätzkali, wobei das Oxamin nach oben geht und nach dem Trocknen mit Ätzkali destilliert wird, oder es wird das Wasser unter vermindertem Druck abdestilliert. Das erste Verfahren ist einfacher, aber die Ausbeute dabei kleiner. Aus 24 g Hexylenoxyd wurden im ersten Falle nach der ersten Destillation 22,5 g Oxyamin vom Siedepunkt 180°—200° gewonnen. Bei der zweiten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten: I. 180°—188°: 1,5 g. II. 188°—192°: 17 g. III. 192°—200°: 3 g. Die Fraktion 188°—192° geht bei der dritten Destillation unter einem Druck von 750 mm bei 189,5°—190,5° über. Diese Temperatur soll man also als den Siedepunkt des Oxyamins des Hexylens betrachten. Die Ausbeute beträgt über 60% der theoretischen.

Die Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben folgende Resultate:

1. 0,2535 g des Körpers gaben 26,1 ccm Stickstoff bei 11° und 756 mm Druck.
2. 0,2584 g des Körpers gaben 27 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_{15}ON$:	1.	2.
11,96	12,21	12,12 %.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes gab folgende Ergebnisse:

Gewicht des Wassers bei 0° = 3,0137, bei 20° = 3,009.
Gewicht des Oxamins bei 0° = 2,7979, bei 20° = 2,7505.
Hieraus $D^0/_0 = 0{,}9283$, $D^{20}/_{20} = 0{,}9141$.

Das Oxyamin des Hexylens stellt eine dicke Flüssigkeit von schwachem, angenehmem, aber an das Amin wenig erinnerndem Geruch vor. Es besitzt basische Eigenschaften, d. h. es färbt Lackmus blau und bildet mit Säuren Salze. In Wasser löst es sich in allen Verhältnissen unter Wärmeentwicklung auf. Beim Auflösen im Wasser wurde bemerkt, daß ein Überschuß desselben die ursprünglich klare Flüssigkeit trübt, was wahrscheinlich durch die Anwesenheit eines fremden

Körpers verursacht wird. Um ein reines Amin zu erhalten, wurde bei einem Versuche dasselbe nicht mittels Ätzkali ausgeschieden, sondern das Wasser unter vermindertem Drucke abdestilliert; aber auch auf diese Weise gewonnenes Amin besaß den Siedepunkt 189,5°—190,5° und beim Auflösen in Wasser bildete es eine schwache Trübung. Hier betrug die Ausbeute 70% der theoretischen.

Chlorplatinat und das Chlorhydrat des Hexylenoxyamins wurden als sirupöse Flüssigkeiten erhalten und konnten deshalb nicht gereinigt werden. — Das kohlensaure Salz erstarrt zu einer glasigen Masse.

Die über 200° übergehenden Fraktionen des Oxyamins wurden gesammelt, und nach der Destillation unter vermindertem Druck besaßen sie beim Atmosphärendruck einen Siedepunkt von 260°—280°. Die Menge der oben erwähnten Fraktion betrug 2 g, was einer Ausbeute von weniger als 6% der theoretischen entspricht.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate.

1. 0,6034 g Oxyamin gaben 39,8 ccm Stickstoff bei 18° und 752 mm Druck.
2. 0,4107 g Oxyamin gaben 26,4 ccm Stickstoff bei 18° und 752 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{27}O_2N$:	Gefunden: 1.	2.
N	6,45	7,54	7,35 %.

Die Analyse zeigt also, daß diese Fraktion sekundäres Dioxyamin $(C_6H_{13}O)_2NH$ und eine gewisse Menge Hexylenmonooxyamin enthält. Die nähere Untersuchung des Dioxyamins wurde infolge des Materialmangels nicht vorgenommen.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorhydrin des Hexylens.

Durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Chlorhydrin des Hexylens entsteht Oxyamin, identisch mit dem, welches man aus Hexylenoxyd in oben beschriebener Weise hergestellt hat. Das Chlorhydrin, erhalten aus unterchloriger Säure und Hexylen, vom Siedep. 170°—175°, reagiert mit wäßriger Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur nicht. 12 g des Chlorhydrins wurden mit 4 Vol. 33prozent. Ammoniak in einer Röhre ein-

geschmolzen. Das Volumen des Chlorhydrins blieb trotz des häufigen Schüttelns auch nach langem Stehen konstant. Beim Erwärmen der Röhre im Wasserbade auf 45° im Laufe von 60 Stunden entstand aus der unteren Schicht des Chlorhydrins eine obere ölige leichtbewegliche, die von der wäßrigen Lösung getrennt, mit Wasser ausgewaschen, mit Pottasche getrocknet und destilliert wurde. Nach dieser Operation wurden 3 g Hexylenoxyd vom Siedep. 109°—112° und etwa 2,2 g Chlorhydrin, das nicht in Reaktion getreten war, erhalten. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit wurden etwa 1,5 g des Oxyamins des Hexylens vom Siedep. 190° durch Sättigen mit Ätzkali ausgeschieden. Auf Grund dieses Versuchs sollte man annehmen, daß bei der Reaktion aus wäßriger Ammoniaklösung und Chlorhydrin zuerst als Zwischenprodukt Hexylenoxyd und dann erst Oxyamin entsteht. Eine ähnliche Erscheinung hat schon einer von uns bei der Einwirkung von wäßriger Ammoniaklösung auf das Chlorhydrin des Trimethyläthylens[1]) bemerkt, wobei die Bildung des Oxyds schon bei Zimmertemperatur stattfindet. Zur Darstellung von Oxyamin aus Chlorhydrin des Hexylens haben wir in einer Röhre 15 g Chlorhydrin des Hexylens vom Siedep. 170°—175° mit 60 ccm 33 procent. Ammoniak eingeschmolzen und während 6 Stunden auf 100° erhitzt. Die Isolierung des Oxyamins wurde in oben beschriebener Weise mit Ätzkali durchgeführt. Nach der ersten Destillation erhielten wir 9,2 g Oxyamin des Hexylens vom Siedep. 180°—200°, von dem bei der zweiten Destillation 5 g bei 189°—192° übergingen. Oxyamin, erhalten aus Chlorhydrin, war weniger rein, als das aus dem Oxyd gewonnene. Die Beilsteinsche Reaktion zeigte die Anwesenheit von Chlor. Beim Auflösen in Wasser kam eine Trübung zum Vorschein, die sowohl beim Überschuß von Wasser, als auch beim Zusatz einer geringen Menge von Alkohol gänzlich verschwand.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ergab folgende Resultate:

Gewicht des Wassers bei 0° = 3,0137.
Gewicht des Wassers bei 20° = 3,00915.
Gewicht des Oxyamins bei 0° = 2,8047.
Gewicht des Oxyamins bei 20° = 2,7585.

Daraus: $D^{0}_{0} = 0{,}9306.$ $D^{20}_{20} = 0{,}9167.$

[1]) Journ. Russ. phys. chem. Ges. 39, 460.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Oxyamin des Hexylens.

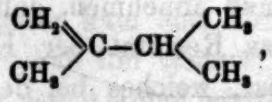
Um uns zu überzeugen, ob tatsächlich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Hexylenoxyd α-Oxyamin entsteht, ließen wir auf das Produkt der erwähnten Reaktion salpetrige Säure einwirken. Zu einer Mischung von 6 g Oxyamin des Hexylens vom Siedep. 189°—192° und einer Lösung von Natriumnitrit (5 g : 10 ccm) wurden unter häufigem Umschütteln 5 g Eisessig in verdünnter wäßriger Lösung hinzugegeben. Nach 48 Stunden hatte sich eine bewegliche, ölige, braunrote Schicht abgeschieden, welche von der wäßrigen Lösung getrennt wurde. Letzterer wurde mittels Äther der Rest des Oxyamins entzogen und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückgebliebene Öl der Hauptmenge zugegeben, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und destilliert. Das Destillat bestand aus 3 g eines Öles vom Siedep. 120°—130° und 1 g vom Siedep. 130°—240°. Die bei 120°—130° übergehende Fraktion zeigte bei der zweiten Destillation den Siedep. 125°—128°; sie besaß einen dem Hexylenketon eigenartigen Geruch und bildete mit Semicarbazid eine krystallinische Verbindung, die nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 84°—86° schmolz. Die nach der Reaktion übrig gebliebene wäßrige Lösung wurde mit Pottasche gesättigt und mehrere Male mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen desselben blieben noch einige Tropfen des unveränderten Oxyamins vom Siedep. 190° zurück. Auf diese Weise entstand als Hauptprodukt der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Oxyamin des Hexylens ein Keton, das ebenfalls beim Erwärmen des Hexylenglykols mit einer Säure gewonnen wird. Man muß annehmen, daß das bei der Reaktion entstandene Keton das Resultat der Einwirkung der Säure auf α-Hexylenglykol ist, welches bei der erwähnten Reaktion als Zwischenprodukt entsteht.

Einwirkung von Ammoniak auf das Oxyd und das Chlorhydrin des Tetramethyläthylens.

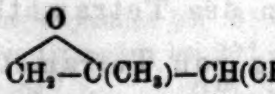
Darstellung von Tetramethyläthylen.

Tetramethyläthylen stellt man aus dem Äthylester der Isobuttersäure vom Siedep. 109°—110° und aus Jodmagnesium-

methyl dar. Die so entstandene Verbindung wird mit Wasser zersetzt, wobei sich Dimethylisopropylcarbinol bildet. Bei der Destillation über wasserfreie Oxalsäure geht Dimethylisopropylcarbinol in Tetramethyläthylen über. Zur Reaktion wurden 118 g metallisches Magnesium, 690 g Jodmethyl und 276 g Isobuttersäureäthylester verwendet. Die Reaktion wurde in ätherischer Lösung ausgeführt und der Niederschlag nach dem Zersetzen der entstandenen Verbindungen in Gegenwart von Eis in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Die ätherische Schicht wurde von der wäßrigen Lösung getrennt und die letztere mit Äther extrahiert. Aus den vereinigten, mit Pottasche getrockneten ätherischen Flüssigkeiten wurde nach Verdampfen des Äthers Dimethylisopropylcarbinol erhalten. Das durch zweimalige Destillation des Dimethylisopropylcarbinols über wasserfreie Oxalsäure erhaltene Tetramethyläthylen besaß nach gründlichem Auswaschen mit Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und mehrmaliger Destillation den Siedepunkt 50°—80°. Der Grund der weiten Siedepunktgrenzen lag in der Anwesenheit des Äthers und hochsiedender Produkte, welche das auf oben beschriebene Weise erhaltene Dimethylisopropylcarbinol gewöhnlich begleiten. Diese Beimengungen konnten jedoch keinen Einfluß auf die Reinheit des von dem oben erwähnten Kohlenwasserstoff herstammenden Oxydes haben, da sie nach weiteren Reaktionen, d. h. nach der Addition von unterchloriger Säure, Zersetzung mit Ätzkali und nach der fraktionierten Destillation wegfielen. Außer den angegebenen Verunreinigungen müßte unser Kohlenwasserstoff noch eine gewisse Beimengung eines anderen Kohlenwasserstoffs von folgender Struktur:



besitzen, worauf einer von uns schon früher hingewiesen hat.[1]) Letzterer konnte trotz weiterer Manipulationen in folgender Form:



[1]) Journ. Russ. phys. chem. Ges. 33, 367.

in Oxyd übergehen, und deshalb ist es möglich, daß unser Tetramethyläthylenoxyd trotz des richtigen Siedepunktes auch dieses Oxyd enthielt. Die Addition von unterchloriger Säure wurde im allgemeinen so wie beim Hexylen ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß das Tetramethyläthylen mit dem fünffachen Volumen Äther verdünnt und der Überschuß von unterchloriger Säure sorgfältig vermieden wurde. Chlorhydrin wurde aus den mit Soda neutralisierten und mit Kochsalz gesättigten Reaktionsprodukten mit Äther extrahiert. Als das beste Verfahren zum Umkristallisieren des flüchtigen Chlorhydrins erwies sich das Einblasen von einem mäßigen Luftstrom in die ätherische Lösung, welche sich in einer Kristallisationsschale befand. Die Kristallisation durch freies Verdampfen der ätherischen Lösung oder unter vermindertem Druck ergab eine geringere Ausbeute an Chlorhydrin. Tetramethyläthylenoxyd wurde mittels zweimaliger Destillation des Chlorhydrins über pulverigem Ätzkali gewonnen. Bei der Destillation mit Dephlegmator wurden aus den erhaltenen 50 g vom Siedep. 90°—96° folgende Fraktionen erhalten:

1.	2.	3.
90°—92° 10 g.	92°—93° 22 g.	93°—95° 12 g bei 752 mm Druck.

Addition von Ammoniak zu Tetramethyläthylenoxyd.

Tetramethyläthylenoxyd verbindet sich mit wäßriger Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur nicht. Beim Stehen mit 33 prozent. Ammoniaklösung in einer zugeschmolzenen Röhre wurde selbst nach einigen Monaten keine Volumenänderung der Schicht des Tetramethyläthylenoxydes bemerkt. Die vollständige Verbindung des Tetramethyläthylenoxydes mit Ammoniak geht bei 100° nur in dem Falle vor sich, wenn auf 1 Volumen des Oxydes 10 Volumen 33 prozent. wäßrige Ammoniaklösung kommen und wenn das Erwärmen 10 Stunden lang andauert. Die homogene farblose Flüssigkeit und die Löslichkeit derselben im Ammoniakwasser wurden als Kennzeichen der vollständigen Verbindung der reagierenden Körper betrachtet. Die Ausscheidung des Oxyamins wurde durch Sättigen mit Ätzkali in gewöhnlicher Weise ausgeführt. Die Versuche, das Oxyamin von der wäßrigen Flüssigkeit durch das Abdestillieren der letzteren unter vermindertem Drucke zu trennen, ergaben

eine geringere Ausbeute an Oxyamin, weil ein Teil desselben mit dem Wasser ins Destillat überging. Mit Ätzkali ausgeschiedenes und getrocknetes Oxyamin besaß einen Siedepunkt von 160°—164°, nach zweimaliger Destillation 162°—164° bei einem Drucke von 756 mm. Die Ausbeute betrug 67 % der Theorie. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

1. 0,2635 g Oxyamin gaben 27,8 ccm Stickstoff bei 17° und 759 mm Druck.
2. 0,2914 g Oxyamin gaben 30,7 ccm Stickstoff bei 18° und 759 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_{15}ON$:	Gefunden: 1.	2.
N	11,96	12,22	12,15 %.

Bestimmung des spezifischen Gewichts:

Gewicht des Wassers bei 0° = 3,0122.
Gewicht des Wassers bei 20° = 3,0054.
Gewicht des Oxyamins bei 0° = 2,81185.
Gewicht des Oxyamins bei 20° = 2,7578.

Daraus: $D\,\%_0 = 0{,}9335$. $D^{20}/_{20} = 0{,}9176$.

Tetramethyläthoxylamin (Tetramethyläthanolamin) ist eine dicke farblose Flüssigkeit von einem den Aminen eigenartigen Geruche. Es zieht Luftfeuchtigkeit unter Bildung des Hydrats und Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Salz an. Die Salze des Tetramethyläthoxylamins wie Chlorplatinat, Aurat und andere wurden schon von N. Demjanoff[1]) untersucht. Die von uns bestimmten Schmelzpunkte des Oxyamins stimmten mit den von Demjanoff gefundenen nicht überein. Der Schmelzpunkt des Oxyamins liegt zwischen 0° und + 2°, während Demjanoff + 10° angibt; dieser Unterschied von Schmelztemperaturen kann in einer Neigung zur Bildung des Hydrats Erklärung finden, was Demjanoff nicht in Betracht zog. Bei der Destillation der wäßrigen Lösung von Oxyaminen geht das Wasser zuerst in die Vorlage über, dann erstarrt das Hydrat desselben in der Kühlröhre und endlich geht das flüssige Amin über. Bei der Destillation des nicht vollständig wasserfreien Oxyamins bekommt man in erster Fraktion einen kristallinischen Körper. Die nähere Untersuchung hat erwiesen, daß dieser Körper Tetramethyläthoxylaminhydrat ist.

---

[1]) Dissert. S. 45; Chem. Centralbl. 70, 1064.

Untersuchung des Tetramethyläthoxylaminhydrats.

Daß die kristallinische Masse wirklich das Hydrat ist, wurde durch folgende Versuche festgestellt.

1. Die Kristalle von Oxyamin bilden in Berührung mit einem Stückchen Ätzkali eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit.
2. Beim Trocknen im Exsikkator über Ätzkali geben die Kristalle des Hydrats in den flüssigen Zustand über.
3. Flüssiges Oxyamin verwandelt sich bei Berührung der feuchten Luft in einen kristallinischen Körper.
4. Die Mischung des Oxyamins mit der zweifachen Menge Wasser erwärmt sich zuerst, bildet alsdann kleine Kristalle und erstarrt schließlich zu einer Masse.

Das auf beschriebene Weise erhaltene Hydrat schmilzt bei 30°—32°. Ein geringer Gehalt von Wasser erhöht bedeutend die Schmelztemperatur des Oxyamins; in einem Versuche zeigte z. B. das nicht vollkommen wasserfreie Oxyamin einen Schmelzpunkt von 10°. Die Analyse des Präparates ergab dennoch eine Stickstoffmenge, welche dem reinen Oxyamin vollkommen entspricht.

0,2141 g gaben 22 ccm Stickstoff bei 12° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_{15}ON$:	Gefunden:
N	11,96	11,92 %.

Die Kristalle des Hydrats besitzen die Form viereckiger Täfelchen, die sich am Rande der Kristallisationsschale sammeln, wenn man das Oxyamin in einem mit Wasser gefüllten Exsikkator einige Zeit stehen läßt. Bei der Bestimmung des Kristallisationswassers wurde bemerkt, daß das Oxyamin mit 1, mit 2, mit 3 usw. Mol. Wasser Kristalle bildet, die sich schwer abpressen lassen. Bei der Mischung des Oxyamins mit 6 Mol. Wasser entstehen gut abpreßbare, fast trockene Kristalle.

Die N-Bestimmung in diesem Hydrat ergab folgende Resultate:

1. 0,447 g des Hydrats gaben 25,7 ccm Stickstoff bei 20° und 746 mm Druck.
2. 0,5617 g des Hydrats gaben 31,3 ccm Stickstoff bei 18° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_{15}ON.6H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
N	6,22	6,45	6,38 %.

Ein Hydrat mit $5H_2O$ soll 6,76 % N enthalten, Hydrat mit $7H_2O$ 5,76 % N. Daraus folgt, daß das Hydrat des Tetra-

methyläthoxylamins 6 Mol. Wasser enthält. Die Titration des Hydrats mit $^1/_{10}$-Norm. H_2SO_4 unter Anwendung von Lackmus zeigte, daß das Hydrat mehr als $6H_2O$ und weniger als $7H_2O$ enthält. Das Hydrat des Tetramethyläthoxylamins ist mit dem des Pinakons analog, welches statt der NH_2-Gruppe ein Hydroxyl enthält und mit 6 Mol. Wasser verbunden ist, besitzt es die Formel $C_6H_{15}ON.6H_2O$.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyläthoxylamin.

In eine Mischung von 5 g Tetramethyläthoxylamin mit 4 g im Wasser aufgelöstem Natriumnitrit wurde tropfenweise 5 g Essigsäure in verdünnter Form gefügt. Nach 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur und häufigem Umschütteln der Flüssigkeit verschwandt der Geruch des Amins und auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildete sich eine ölige Schicht, welche den Geruch vom Pinakolin aufwies. Nach der Beendigung der N_2O_3-Entwicklung wurde die Flüssigkeit mit Pottasche gesättigt, die obere ölige Schicht von der wäßrigen Lösung getrennt und mit geschmolzener Pottasche getrocknet. Die wäßrige Lösung wurde ihrerseits mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit der Hauptmenge der öligen Flüssigkeit zusammengemischt. Die Destillation ergab zwei Fraktionen: die eine in geringerer Menge siedete zwischen 100°—110°, die andere größere zwischen 110° bis 170°. Die erste Fraktion vom Siedep. 100°—110° von starkem Geruch nach Pinakolin wurde mit salzsaurem Hydroxylamin bei Anwesenheit von Soda behandelt. Das so gebildete, aus Wasser umkristallisierte Oxim schmolz bei 72°—74°; daraus folgt, daß in dieser Fraktion Pinakolin enthalten war. Wir vermuteten nicht in der zweiten Fraktion die Anwesenheit des Glycol, vielmehr waren wir der Meinung, daß die Fraktion hauptsächlich aus dem nicht in Reaktion getretenen Amin besteht, aus dem wir durch Hinzufügen von Salzsäure ein Salz zu bilden versuchten. Hierbei entstand ein Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus Wasser Kristalle lieferte, deren Form und Schmelzp. 45°—46° keinen Zweifel ließen, daß wir Pinakonhydrat vor uns haben. Aus der wäßrigen Lösung des von dem Niederschlag abfiltrierten Hydrats des Pinakons wurde

eine geringe Menge eines weißen kristallinischen Körpers vom Schmelzp. 78°—80° erhalten und gerade diese Temperatur entspricht dem Schmelzpunkte des Chlorhydrats des Tetramethyläthoxylamins. Daraus folgt, daß bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tetramethyläthoxylamin Pinakon entsteht. Pinakolin bildet sich wahrscheinlich aus Pinakon durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das letztere.

Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorhydrin des Tetramethyläthylens.

3 g des aus Äther umkristallisierten und auf einem Tonteller getrockneten Monochlorhydrins des Tetramethyläthylens wurden mit 35 ccm 33 prozent. Ammoniaklösung in einer Röhre eingeschmolzen. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur und häufigem Umschütteln verschwanden die Kristalle und auf der Oberfläche der Ammoniaklösung bildete sich eine leicht bewegliche ölige Schicht. Am nächsten Tage wurde die Röhre geöffnet, die ölige Schicht von der übrigen Lösung getrennt und destilliert. Der so erhaltene Körper siedet bei 90°—95°, besitzt den Geruch von Tetramethyläthylenoxyd und giebt mit Wasser 1 g des Pinakonhydrats vom Schmelzpunkt 45°—46°. Daraus folgt, daß als erstes Produkt der Einwirkung von wäßriger Ammoniaklösung auf das Chlorhydrin des Tetramethyläthylens das Oxyd des letzteren entsteht. Beim zweiten Versuche, wobei man die Röhre 24 Stunden lang auf 45° erwärmte, wurde dieselbe Verbindung erhalten und in der wäßrigen Flüssigkeit kein Tetramethyläthoxylamin gefunden, woraus folgt, daß das Tetramethyläthylenoxyd mit Ammoniak bei 45° nicht reagiert. Beim Erwärmen von 2 g Chlorhydrin des Tetramethyläthylens[1]) mit 25 ccm 33 prozent. Ammoniaklösung auf 100° während 8 Stunden bildete sich eine homogene Flüssigkeit, aus der durch Sättigen mit Ätzkali 0,5 g Tetramethyläthoxylamin vom Siedep. 160°—164° erhalten wurde.

Die Analyse des Chloroplatinats gab folgendes Resultat.

Aus 0,2463 g Chloroplatinat wurden nach dem Glühen 0,0744 g Pt erhalten.

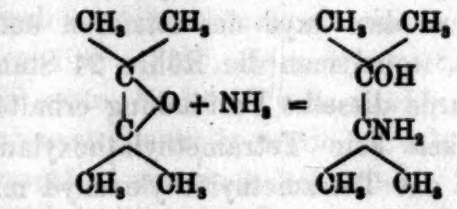
---

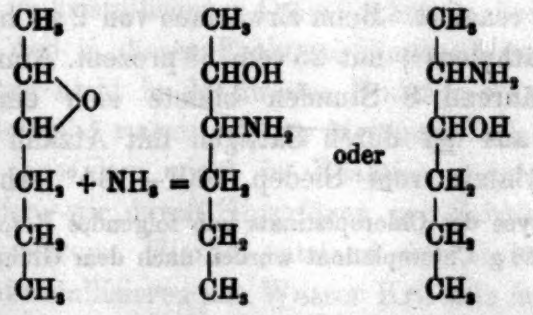
[1]) In diesem Falle wurde Chlorhydrin nicht aus dem Kohlenwasserstoff und unterchloriger Säure, sondern aus dem Oxyd, dessen ätherische Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt war, dargestellt.

	Berechnet für $(C_6H_{13}ONHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	30,26	30,21 %.

Schluß.

Vergleicht man die Einwirkungen von Ammoniak auf die Oxyde des Hexylens und Tetramethyläthylens, so sieht man, daß beide Oxyde sehr schwer Ammoniak addieren, beim Erwärmen dagegen auf 100° erfolgt die Addition von Ammoniak, und zwar leichter bei Hexylenoxyd als bei Tetramethyläthylenoxyd, denn das erstere geht mit 3 Vol. Ammoniak vollständig in das Amin über, das zweite dagegen erst mit 10 Volumen; die Reaktion verläuft bei gleicher Temperatur bei Hexylenoxyd rascher als bei Tetramethyläthylenoxyd. In beiden Fällen beträgt die Ausbeute an primären α-Oxyaminen 60 %—70 %; die sekundären Amine entstehen in geringer Menge; von Hexylenoxyd etwa 6 %, von Tetramethyläthylenoxyd noch viel weniger. Obgleich zur Reaktion wäßriges Ammoniak verwendet wurde und Tetramethyläthylenoxyd sich gierig mit Wasser verbindet, wurde die Anwesenheit von Glykolen in beiden Fällen nicht nachgewiesen. Die angegebenen Tatsachen erlauben, den Hauptreaktionsverlauf durch folgende Gleichungen auszudrücken:





Vergleicht man die Einwirkung des Ammoniaks mit der des Wassers auf die hier beschriebenen Oxyde, so ist leicht zu ersehen, daß die Struktur der letzteren keinen so großen Ein-

fluß auf die Additionsfähigkeit des Ammoniaks besitzt, wie dies Eltekoff[1]) und andere Chemiker beobachtet hatten. Tetramethyläthylenoxyd addiert Wasser schon bei Zimmertemperatur, während das Hexylenoxyd dies erst nach längerem Erhitzen über 120° tut, woraus folgende Schlüsse gezogen werden können:

1. Die Additionsfähigkeit des Ammoniaks an α-Oxyde hängt nicht in so hohem Grade von der Struktur der letzteren ab, wie dies bei der Addition des Wassers der Fall ist.

2. Die Additionsfähigkeit des Ammoniaks an α-Oxyde hängt von der Struktur der letzteren ab und ist der Additionsfähigkeit des Wassers an α-Oxyde gerade entgegengesetzt.

Als das erste Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorhydrin des Hexylens und Tetramethyläthylens entstehen ihre Oxyde und zwar bei einer Temperatur, wo eine merkliche Verbindung des Ammoniaks mit den Oxyden noch nicht stattfindet. Tetramethyläthylenoxyd bildet sich bei Zimmertemperatur schon in einer Stunde, Hexylenoxyd dagegen bei 45° erst nach 10 Stunden. Also kann man annehmen, daß bei der Bildung von α-Oxyaminen aus α-Monochlorhydrinen als Zwischenprodukt der Reaktion α-Oxyde entstehen, und daraus kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Hauptverlauf der Reaktion (vielleicht der einzige) geht bei der Entstehung von α-Oxyaminen aus α-Monochlorhydrinen durch Einwirkung des Ammoniaks über die Oxyde.

2. Der größte Teil der Masse (vielleicht der ganze) des aus α-Monochlorhydrin erhaltenen α-Oxyamins ist mit dem α-Oxyamin, das aus dem entsprechenden α-Oxyde gewonnen wird, identisch.

Warschau, Universität, September 1907.

---

[1]) Ber. 16, 395.

Über einige Diazofarbstoffe aus Phenol und Kresolen;

von

G. Schultz und **E. Ichenhaeuser.**

(Mitteilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule in München.)

Trotz der außerordentlichen Bedeutung, welche eine große Anzahl Diazofarbstoffe der Benzidinreihe, infolge der Eigenschaft, Baumwolle direkt zu färben, erlangt hat, sind ihre einfachsten Repräsentanten, nämlich die aus diazotiertem Benzidin und den einfachsten Phenolen erhaltenen, kaum hergestellt, wenigstens finden sich in der ganzen großen Literatur über sie nur spärliche Angaben.

Darnach ist nur der aus Tetrazodiphenyl und Phenol erhaltene Körper von H. Schmidt und G. Schultz[1]) dargestellt und später von R. Meyer und J. Schäfer[2]), sowie von ersterem und J. Maier[3]) gelegentlich ihrer Arbeiten über ätherifizierte Farbstoffe näher beschrieben und analysiert.

Um diese Lücke auszufüllen, haben wir eine Anzahl von derartigen Farbstoffen einerseits aus Benzidin und Tolidin, andererseits aus Phenol und den Kresolen hergestellt und ihre Eigenschaften, sowie ihre ätherartigen Derivate untersucht.

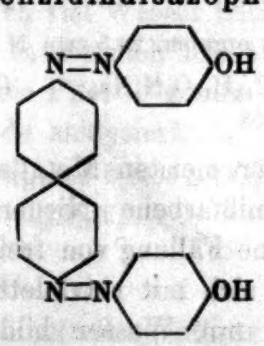
1. Disazofarbstoffe aus Benzidin einerseits und Phenol bzw. Kresolen andererseits.

Zur Darstellung dieser Verbindungen diente folgende allgemeine Methode. Es wurden 18 g Benzidin ($^1/_{10}$ Mol.) in 30 g Wasser und 50 g konz. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 durch Erhitzen zur Lösung gebracht, heiß filtriert und einer Mischung von 100 g Eis und 100 g Wasser zugesetzt. Das Gemenge wurde von Anfang an durch einen Rührer stark

[1]) Ann. Chem. 207, 334 (1881).
[2]) Ber. 27, 3360 (1894).
[3]) Das. 36, 2973 (1903).

bewegt und unter Außenkühlung auf 0° gebracht. Dabei schied sich das Benzidinchlorhydrat in äußerst feiner Verteilung ab und konnte glatt durch Einlaufenlassen einer eiskalten Lösung von 15 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser diazotiert werden. Das Ende der Reaktion wurde durch Jodkaliumstärkepapier in bekannter Weise festgestellt und die Temperatur während der Dauer des Vorganges durch Eintragen von Eisstücken zwischen 0 und + 5° reguliert. Das so erhaltene Tetrazodiphenyl wurde nun nach dem Filtrieren in feinem Strahle in eine Lösung einlaufen gelassen, die ebenfalls durch einen Rührer gut bewegt und auf niederer Temperatur (ca. 15°) gehalten wurde. Sie enthielt $^2/_{10}$ Mol. des Phenols (19,6 g Phenol, 21,6 g Kresol), $^2/_{10}$ Mol. Ätznatron (8 g), ferner die zur Neutralisation der Salzsäure nötige Menge Natron + 10% Überschuß (24 g). Es wurde das Gemisch dann längere Zeit unter häufigem Rühren stehen gelassen und schließlich zur Vollendung der Reaktion sowie zur Zerstörung etwa noch vorhandener Diazoniumverbindungen langsam (innerhalb mehrerer Stunden) auf dem Wasserbad erwärmt. Nach entsprechender Regelung der Konzentration fiel dann das Produkt beim Erkalten kristallinisch aus. Es wurde abgenutscht, auf Ton gepreßt und im Dampfschrank getrocknet. Die Mutterlaugen ergaben durch Eintragen von Kochsalz noch bedeutende Mengen eines minderwertigeren, flockigen Produkts. Umkristallisieren aus Wasser war wegen der hydrolytischen Spaltung, welche diese Körper darin erleiden, nicht gut möglich; doch sind die in Wasser unlöslichen freien Phenole leicht rein zu erhalten.

Benzidindisazophenol,



Das Natriumsalz dieser Verbindung stellt ein braunrotes, kristallinisches Pulver dar, welches in Wasser auf Zusatz von

wenig Ätzalkali mit tiefroter Farbe löslich ist; beim Verdünnen dieser Lösung tritt eine schmutzig braune Fällung ein und durch Ansäuern, selbst mit Essigsäure, entsteht ein schwarzer Niederschlag. Dieser ist in allen bekannten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkalien, nicht oder äußerst schwer löslich. Zur Reindarstellung wurde deshalb derart verfahren, daß die alkalische Lösung mit verdünnter Essigsäure gefällt, der Niederschlag abfiltriert und in reiner Natronlauge durch längeres Digerieren wieder aufgenommen wurde. Nach wiederholtem Ausfällen mit verdünnter Säure wurde der Niederschlag auf Ton gepreßt, mehrmals mit Wasser ausgekocht und schließlich mit Alkohol und Äther behandelt, bis endlich kein mineralischer Rückstand nach dem Veraschen blieb. Ein derartiges Produkt wurde analisiert.

0,2014 g Substanz gaben 0,5376 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4O_2$:	Gefunden:
C	73,09	72,78 %
H	4,57	4,72 „.

Aus dem so erhaltenen reinen Benzidindisazophenol gelang die Reindarstellung von kristallisiertem Natriumphenolat dadurch, daß 20 g des ersteren feinst gepulvert in absolutem Alkohol aufgeschlämmt und mit nicht ganz der nötigen Menge Ätznatron (7,5 g statt der nötigen 8 g), versetzt wurden, so daß nach dem Erwärmen noch freies schwarzes Phenol vorhanden war. Es wurde heiß filtriert und die beim Erkalten dann ausfallenden Kristalle noch zweimal aus Alkohol umkristallisiert.

I. 0,2142 g Substanz ergaben 0,0708 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	10,51	10,71 %.

II. 0,1936 g Substanz ergaben 24,5 ccm N von 20° und 718 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{16}O_2N_4Na_2$:	Gefunden:
N	12,58	12,8 %.

Mit den Salzen der meisten Metalle liefert das Benzidindisazophenolnatrium mißfarbene Niederschläge; mit Chlorammonium entsteht eine Fällung von freiem Phenol. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit rotvioletter Farbe, beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser bildet sich ein schwarzgrüner Niederschlag.

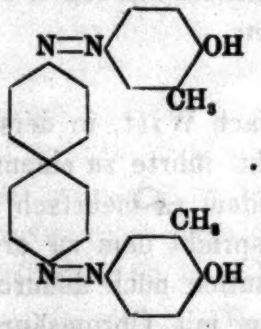
Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure geht das

Benzidindisazophenol in Benzidin und p-Amidophenol über. Letzteres wurde durch Überführung in seine bei 150° schmelzende Diacetylverbindung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nachgewiesen.

Benzidindisazokresole.

Die Benzidindisazokresole wurden ganz auf die gleiche Weise wie der aus Phenol erhaltene Farbkörper dargestellt. Die zur Anwendung gelangten Kresole waren Handelsprodukte, von denen die Ortho- und Paraverbindung die richtigen Siedepunkte von 188° bezw. 199° zeigten; das Metakresol dagegen hatte nicht den völlig richtigen Siedepunkt und wurde der Destillation unterworfen, wobei eine bei 210° übergehende Hauptfraktion resultierte, die dann zur Kombination verwendet wurde.

Benzidindisazoorthokresol,



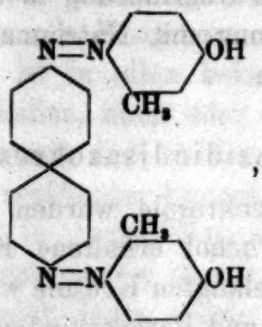
Das Natriumphenolat stellt ein kristallinisches, rotbraunes Pulver dar, das in Wasser auf Zusatz von Natronlauge sehr leicht löslich ist; durch viel Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, in Benzol nur spurenweise. Das freie Phenol, genau wie das Benzidindisazophenol erhalten, wurde analysiert.

0,2871 g Substanz ergaben 0,7766 g CO_2 und 0,1333 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_4O_2$:	Gefunden:
C	73,93	73,78 %
H	5,21	5,16 „.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure geht es in Benzidin und das bei 170° schmelzende 4-Amido-o-kresol über. Letzteres wurde aus Benzol umkristallisirt.

Benzidindisazometakresol,



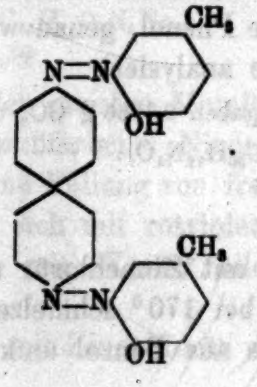
stellt als Natriumverbindung ein braunes, kristallinisches Pulver dar, das in Wasser viel schwerer löslich ist als die Orthoverbindung und durch zuviel Natronlauge leicht ausgesalzen wird. Auf Zusatz von Säuren tritt auch hier schwarze Fällung ein, die nach der oben beschriebenen Reinigung ein schwarzbraunes Pulver ergibt. Die Stickstoffbestimmung zeigte gut stimmende Zahlen.

0,2343 g Substanz lieferten 27,3 ccm N bei 20° und 723 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,27	13,3 %.

Die Reduktion nach Witt, in derselben Weise ausgeführt wie beim Orthoprodukt, führte zu einem Amidometakresol vom Schmelzp. 151°, nachdem es mehrfach aus Benzol umkristallisiert war. Dies entspricht dem zu erwartenden 4-Amino-m-kresol, dessen Konstitution noch dadurch erwiesen wurde, daß es bei der Oxydation mit Chromsäure in eiskalter Lösung Toluchinon (Schmelzp. 67°) lieferte.

Benzidindisazoparakresol,



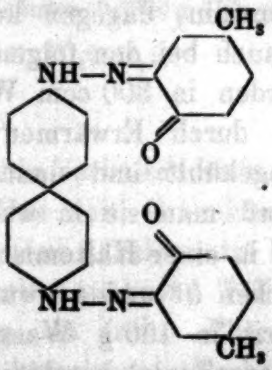
Bei der Kombination von Tetrazodiphenyl mit Parakresol in ätzalkalischer Lösung wurde eine braune, in Wasser und Natronlauge auch in der Hitze unlösliche Verbindung erhalten, während die Lauge fast völlig farblos blieb. Dieselbe wurde abgenutscht und durch Einleiten von Wasserdampf gereinigt. Sie stellt das freie Benzidindisazoparakresol dar, das sich in alkoholischer Natronlauge mit tiefroter Farbe löst; daraus konnte durch Einleiten von Kohlensäure das freie Phenol als eine in Wasser und Alkohol unlösliche, orangegelbe Substanz erhalten werden. Nach zweimaligem Wiederauflösen und Fällen ergab die Analyse dem vermuteten Benzidindisazokresol entsprechende Zahlen.

0,1708 g Substanz gaben 0,4596 g CO_2 und 0,0843 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_4O_2$:	Gefunden:
C	73,93	73,60 %
H	5,21	5,50 „.

Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entstand Benzidin und 2-Amido-p-kresol (Schmelzp. 135°), welches durch seine Überführung in Äthenylamido-p-kresol und Acetyl-2-amido-p-kresol (Schmelzp. 159°) charakterisiert wurde.

Die Reduktion beweist, daß die Kombination von Tetrazodiphenyl mit p-Kresol in der Orthostellung zum Hydroxyl stattfindet und der oben angegebenen Formel entspricht, wenn nicht als Orthooxyazoverbindung chinoïde Formel anzunehmen ist[1]), für welche die Unlöslichkeit in Alkali spricht.



Das Verhalten der drei isomeren Benzidindisazokresole ist, besonders was die Löslichkeit anbetrifft, ganz analog dem der

[1]) S. darüber Zincke und Bindewald, Ber. 17, 3032; Goldschmidt, Ber. 38, 1098; 24, 2300.

drei Anilinazokresole, das von Noelting und Kohn[1]) näher studiert wurde. Sie erhielten selbst in stark alkalischer Lösung gleichfalls freies Anilinazoparakresol, das im Gegensatz zu den beiden Isomeren in Alkali unlöslich ist.

Mit konz. Schwefelsäure zeigen die verschiedenen Azoverbindungen folgende Farbenreaktionen:

Benzidin +	Phenol	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol
konz. H_2SO_4	rotviolette	violette	rotviolette	schwarzblaue Lösung
Verd. mit H_2O	schwarz-grüner	schwarzer	blau-schwarzer	schwarzbrauner Niederschlag.

Zur pflanzlichen Faser zeigen sie ziemliche Verwandtschaft und fixieren sich darauf ohne Beize im Salzbade. Die Färbungen sind, wie vorauszusehen, ziemlich schwach und variieren zwischen Gelb und Orangegelb. Mit Alkali, Seife usw. tritt sofort Umschlag zu Rot ein, welcher bei längerem Auswaschen der ursprünglichen Farbe wieder Platz macht.

2. Farbstoffe aus Tolidin.

Die Säureunechtheit der oben beschriebenen Benzidinfarbstoffe gab Anlaß zur Herstellung solcher aus Tolidin, das im allgemeineren echtere Farben liefert. So z. B. ist das Kongo gegen Essigsäure ziemlich empfindlich, während hingegen Benzopurpurin 4 B (Tetrazoditolyl + 2 Naphtionsäure) davon weit weniger beeinflußt wird.

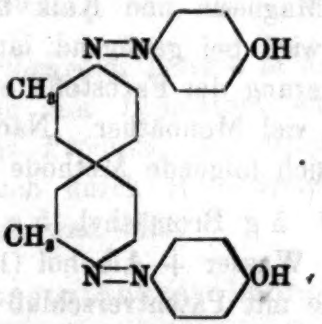
Tolidin, fein kristallinisch abgeschieden, diazotiert sich ebenso leicht wie Benzidin, dagegen kombiniert es sich viel langsamer, was sich auch bei den folgenden Versuchen zeigte.

21 g Tolidin wurden in 300 ccm Wasser und 50 g konzentrierter Salzsäure durch Erwärmen gelöst, die Lösung langsam auf 30° abgekühlt und dann auf 0° sehr rasch dadurch gebracht, daß man sie in weitere 100 ccm Wasser einlaufen ließ, welche in einer Kältemischung standen und gerührt wurden. Zwischen 0° und 4° wurde dann eine Lösung von 15 g Natriumnitrit in 150 g Wasser zufließen gelassen. Das so erhaltene Tetrazoditolyl kombiniert sich mit Phenolen in ätzalkalischer Lösung glatt, nur ist zur Vollendung dieses Vorganges Stehenlassen von ungefähr einer Woche und häufiges

[1]) Ber. 17, 365.

Rühren unerläßlich. Dann läßt man das Ganze noch einen Tag bei ca. 40° stehen und kocht am darauffolgenden auf. Die Tolidindisazophenole sind viel schwerer löslich als die betreffenden Benzidinverbindungen und fallen kristallinisch aus den Mutterlaugen aus.

Tolidindisazophenol,



Die Natriumverbindung bildet ein rotbraunes, kristallinisches Pulver, welches mit Wasser dissoziiert, doch leicht bei Zusatz von Natronlauge mit tiefroter Farbe löslich ist. Salzsäure bewirkt darin eine grüne Fällung des freien Phenols. In konz. Schwefelsäure löst sich letzteres mit blauvioletter Farbe, wird aber auf Wasserzusatz als schwarzer Niederschlag gefällt.

Zur Analyse diente das freie Phenol, das ganz analog dem Benzidindisazophenol rein erhalten wurde.

0,1834 g Substanz lieferten 0,4964 g CO_2 und 0,0867 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}O_2N_4$:	Gefunden:
C	73,93	73,83 %
H	5,29	5,25 „ .

Tolidindisazokresole verhalten sich ganz analog den Benzidinverbindungen. Das mit Orthokresol erhaltene ist am leichtesten in Wasser (auf Alkalizusatz) löslich, dann folgt das mit m-Kresol dargestellte, während Tolidindisazoparakresol in ätzalkalischer Lösung als freies Phenol ausfällt, doch in Natriumalkoholat mit karminroter Farbe löslich ist; beim Ansäuern tritt eine braune Fällung ein. In konz. Schwefelsäure löst sich das Tolidindisazoparakresol mit violetter Farbe, durch Verdünnen wird ein schmutziggelber Niederschlag erhalten.

Die Tolidindisazophenole ziehen auf Baumwolle mäßig,

haben etwas stärkere Färbekraft als die Benzidindisazophenole, sind aber ebenfalls seifenunecht.

Äthylierung der Benzidindisazophenole.

Das Äthylieren geschah mit Bromäthyl unter Druck bei Anwendung von Ätzalkali zur Bindung des frei werdenden Bromwasserstoffs (Magnesia und Kalk bewährten sich nicht). Auf diese Weise wird bei genügend langer Einwirkung eine vollständige Äthylierung der Farbstoffe erreicht; bei zu kurzer Zeitdauer entsteht viel Monoäther. Nach verschiedenen Vorversuchen erwies sich folgende Methode als zweckmäßig:

12 g Farbstoff, 5 g Bromäthyl, 5 g Natronlauge (34 prozentig) und 100 g Wasser + Alkohol (1:2) wurden in einer Selterswasserflasche mit Patentverschluß ungefähr 12 Stunden lang auf Wasserbadtemperatur gehalten und während dieser Zeit häufig auf einer Schüttelmaschine durchgeschüttelt, wobei die anfangs tiefrote Lösung allmählich in eine hellgebe Paste übergeht. Nach dem Erkalten wird letztere abgenutscht und mehrmals mit alkoholischem Natron extrahiert. Aus den Laugen konnte durch Einleiten von Kohlensäure der Monoäther ausgefällt werden, während der Rückstand das rohe, vollständig äthylierte Produkt darstellt.

Benzidindisazophenolmonoäthyläther,

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N{=}N-C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ C_6H_4-N{=}N-C_6H_4OH. \end{array},$$

bildet in alkoholischer Natronlauge lösliche Blättchen, die durch Wasserzusatz ebenso wie der nicht äthylierte Körper hydrolysiert werden.

Benzidindisazophenoldiäthyläther,

$$\begin{array}{l} C_6H_4-N{=}N-C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ C_6H_4-N{=}N-C_6H_4OC_2H_5 \end{array},$$

das Hauptprodukt der Äthylierung des Benzidindisazophenols, stellt rotgelbe Nadeln dar, die sich gegen Wasser, Alkohol

und Natronlauge vollkommen indifferent verhalten. Das Umkristallisieren machte Schwierigkeiten, doch gelang es, nach ungefähr 8 maligem Kristallisieren aus Toluol ein Produkt zu erhalten, dessen Analyse gut stimmende Zahlen ergab.

0,2163 g Substanz lieferten 0,5895 g CO_2 und 0,1107 g H_2O.

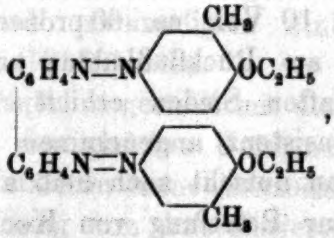
	Berechnet für $C_{28}H_{26}O_2N_4$:	Gefunden:
C	74,66	74,34 %
H	5,80	5,69 „ .

Benzidindisazoorthokresol lieferte in analoger Weise, wie die Phenolverbindung mit Bromäthyl ein in alkoholischer Natronlauge lösliches Produkt, das beim Erkalten daraus kristallisiert oder auch durch Kohlensäure gefällt wird; es wurde nicht analysiert, war wohl

Benzidindisazoorthokresolmonoäthyläther.

Der weitaus größte Teil des Einwirkungsproduktes von Bromäthyl auf Benzidindisazokresol war aber in alkoholischem Natron und den meisten Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, Ligroin, Chloroform, Eisessig und Aceton unlöslich. Nur in Anilin löste es sich nach längerem Erhitzen und fiel beim Erkalten als schwarzbraune Kristallmasse aus, die nun in Toluol ziemlich leicht löslich war. Auf diese Weise konnte ein Körper rein erhalten werden, der sich frei von Anilin erwies und den

Benzidindisazoorthokresoldiäthyläther,

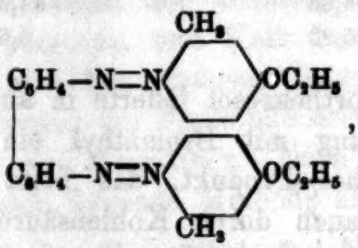


darstellt, wie die Analyse zeigt.

I. 0,1736 g Substanz gaben 0,4768 g CO_2 und 0,1012 g H_2O.
II. 0,1784 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 22° und 720 mm.
III. 0,1783 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 18° und 721 mm.

	Berechnet für $C_{30}H_{30}N_4N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	75,8	74,9	—	— %
H	6,28	6,48	—	— „
N	11,7	—	11,4	11,3 „.

Benzidindisazometakresoldiäthyläther,



stellt gelbrote, kristallinische Nadeln dar; aus Toluol umkristallisiert, kann er analysenrein erhalten werden.

0,2023 g Substanz ergaben 16,7 ccm N bei 19° und 724 mm.

	Berechnet für $C_{30}H_{30}N_4O_2$:	Gefunden:
N	11,7	11,5 %.

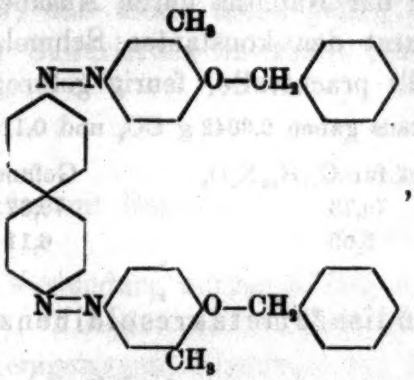
Beide Kresoläther schmelzen unscharf unter Zersetzung (über 200°).

Benzylierung der Benzidindisazokresole.

Besser charakterisiert als die Äthyläther sind die Benzyläther. Die Benzylierung geht auch viel rascher und glatter vor sich als die Äthylierung. Es wurde dabei stets am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gearbeitet. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde folgende Vorschrift ausgearbeitet:

32 g Farbstoff, 20 g Natronlauge (30prozentig), 28 g Benzylchlorid wurden in 10 Vol. ca. 60prozent. Alkohols gelöst und 4—6 Stunden am Rückflußkühler unter häufigem Umschütteln zum lebhaften Sieden erhitzt, bis die dunkelrote Lösung breiige Konsistenz angenommen hat und stark zu stoßen beginnt. Man nutscht noch heiß ab, kocht mehrmals mit Wasser aus (zur Befreiung von Kochsalz), hierauf mit alkoholischem Natron (zur Entfernung des Monoäthers) und leitet dann einen Dampfstrom durch, um den hartnäckig anhaftenden Äthylbenzyläther, der sich durch seinen aromatischen Geruch bemerklich macht, zu entfernen.

Benzidindisazoorthokresoldibenzyläther,



auf eben beschriebene Weise erhalten, stellt eine rotbraune, nicht kristallisierte Masse dar, die in allen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist, mehr in Nitrobenzol und leicht in einer, hochsiedende Homologe (140°—170°) des Benzols enthaltenden Solventnaphtha; Alkalien sind wie verdünnte Säuren ohne Einwirkung, konz. Schwefelsäure löst das Produkt mit violetter Farbe, die beim Verdünnen einer schmutzigbraunen Fällung Platz macht.

Um die tatsächlich vorgegangene Benzylierung nachzuweisen, wurde das rohe Produkt der Oxydation unterworfen.

5 g desselben wurden mit 20 g Kaliumbichromat und 30 g konz. Schwefelsäure, die mit 50 g Wasser verdünnt waren, am Rückflußkühler so lange zum lebhaften Sieden erhitzt, bis die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hatte, was mehrere Tage beanspruchte. Dann wurde durch die vorher verdünnte Lösung Wasserdampf getrieben und das Destillat nach Zusatz von wenig Soda stark eingeengt. Beim Ansäuern fielen weiße Flocken aus, die den eigentümlichen Geruch der Benzoësäure und nach zweimaligem Umkristallisieren auch deren Schmelzpunkt (121°) hatten.

Ein Kontrollversuch, angestellt mit dem nicht benzylierten Körper unter sonst den gleichen Umständen ergab, daß bei der Oxydation des letzteren keine Benzoësäure entsteht.

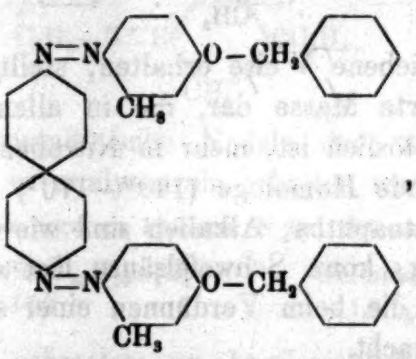
Die Reindarstellung von kristallisiertem Benzidindisazoorthokresoldibenzyläther gelang nach vielen Versuchen durch Behandeln mit Solventnaphtha; darin sind die Nebenprodukte viel leichter löslich (in der Kälte wenigstens), weshalb man zuerst dreimal fraktioniert kristallisiert und unter Verwendung

des schwerst löslichen Teils noch 2—3 mal umkristallisiert. Nach Entfernung der Naphtha durch Auskochen mit Alkohol zeigte das Präparat den konstanten Schmelzpunkt von 243° (unkorr.); es stellt prachtvolle, feurig gelbrote Blättchen dar.

0,2066 g Substanz gaben 0,6042 g CO_2 und 0,1145 g H_2O.

	Berechnet für $C_{40}H_{40}N_4O_2$:	Gefunden:
C	79,73	79,67 %
H	5,65	6,11 „.

Benzidindisazometakresoldibenzyläther,



ganz auf die gleiche Weise erhalten und kristallisiert, stellt schön bordeauxrote Blättchen vom Schmelzp. 183° (unkorr.) dar. Sie sind ebenfalls unlöslich in den meisten Flüssigkeiten, außer hochsiedenden Kohlenwasserstoffen und gegen Reagentien völlig indifferent. In konz. Schwefelsäure löst sich der Benzyläther mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen einer rotgelben Fällung weicht.

I. 0,1822 g Substanz gaben 0,5353 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.
II. 0,1676 g Substanz gaben 0,4926 g CO_2 und 0,0863 g H_2O.

	Berechnet für $C_{40}H_{40}N_4O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	79,73	80,12	80,15 %
H	5,65	5,90	5,74 „.

Sulfonierungsversuche mit den Benzidindisazokresolbenzyläthern.

Durch die Einführung von Benzylgruppen hatten die Benzidinazokresole ihre Löslichkeit und damit auch die Fähigkeit, sich auf die Faser zu fixieren, vollständig verloren. Es wurde nun versucht, durch Einführung von Sulfogruppen die Farbstoffe

löslich und zum Färben geeignet zu machen. Die folgenden Versuche zeigen, daß dieses nicht gelang, weil die Benzylgruppe bei der Sulfurierung in Form von Benzaldehyd abgespalten wurde.

1. Versuche mit Benzidin $\left\langle \begin{matrix} \text{o-Kresolbenzyläther} \\ \text{o-Kresolbenzyläther} \end{matrix} \right.$.

10 g dieser Verbindung wurden in 50 g rauchende Schwefelsäure (mit 25 % Anhydridgehalt) portionenweise und unter guter Kühlung eingetragen, allmählich auf Zimmertemperatur gebracht und so zwei Tage lang unter Chlorcalciumverschluß stehen gelassen. Nach dieser Zeit machte sich ein starker Bittermandelgeruch bemerklich. Um die Bildung von Benzaldehyd nachzuweisen, wurde nach Einfließenlassen der tiefvioletten, schwerflüssigen Masse in Salzwasser Wasserdampf durchgetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Äther verdampft, wobei ca. 1 g Benzaldehyd erhalten wurde, der an der Kristallisationsfähigkeit mit Bisulfit sowie an der Bildung von Benzylidenanilin (Schmelzp. 45°) nachgewiesen wurde. Den angewandten 10 g Benzyläther entsprechen 1,7 g Benzaldehyd (bzw. Sulfonbenzoësäure). Eine Sulfonsäure des Farbstoffes war nicht entstanden. Auch bei Anwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure konnte keine solche erhalten werden.

2. Versuche mit Benzidin $\left\langle \begin{matrix} \text{m-Kresolbenzyläther} \\ \text{m-Kresolbenzyläther} \end{matrix} \right.$.

Mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure wurde gleichfalls Benzaldehyd und Benzoësäure erhalten. Auch bei diesem Farbstoff entstand mit gewöhnlicher Schwefelsäure ebenso wie mit Monohydrat keine Sulfonsäure.

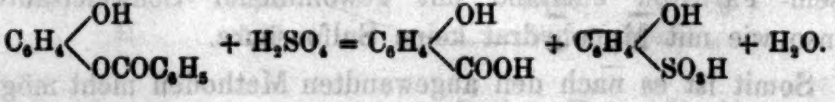
Somit ist es nach den angewandten Methoden nicht möglich, Sulfongruppen einzuführen; daher wurde versucht, dieses durch Kombination von sulfurierten Phenolen mit Tetrazodiphenyl und darauffolgendes Benzylieren zu erreichen. Als Sulfonsäuren wurden die drei Isomeren des gewöhnlichen Phenols verwendet, die auf folgende Weise erhalten wurden:

50 g Phenol wurden in 50 g konz. Schwefelsäure ein-

getragen, eine Viertelstunde lang am Wasserbade erwärmt und dann stehen gelassen; am folgenden Tage begannen Kristalle aus der öligen Flüssigkeit anzuschießen und nach 3 Tagen war das Ganze erstarrt. Es wurde in Wasser gelöst, mit Bleicarbonat in die leicht löslichen Bleisalze der o- und p-Phenolsulfonsäure verwandelt und so vom Bleisulfat getrennt. Die Bleisalze wurden mit Soda oder besser Pottasche von Blei befreit und das Kalisalz fraktioniert kristallisiert, wobei zuerst das Salz der Paraphenolsulfonsäure auskristallisierte. Bei der beschriebenen Handhabung des Prozesses tritt dieselbe nur in geringerer Menge auf und stellt die zweite Fraktion nach zweimaligem Rekristallisieren aus Wasser reines orthophenolsulfonsaures Salz dar, rein weiße, an der Luft verwitternde Nadeln, die sich bei der Prüfung unter dem Mikroskop als völlig einheitlich erwiesen.

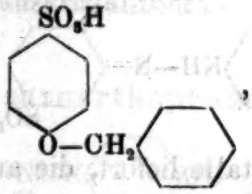
Metaphenolsulfonsäure wurde aus Metanilsäure erhalten. 82 g der letzteren wurden in 500 ccm Wasser unter Zusatz von 75 g Salzsäure gelöst und die gekühlte Lösung unter Rühren mit einer Auflösung von 38 g Natriumnitrit in 250 ccm Wasser diazotiert. Hierauf wurde bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 60°—70° erhitzt, ins Natriumsalz verwandelt und dieses auskristallisieren lassen.

Paraphenolsulfonsäure wird auf dieselbe Art wie die Orthosäure erhalten; sie entsteht vorherrschend, wenn man ein Gemisch von Phenol und Schwefelsäure ungefähr 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Glatt kann man sie durch Eintragen von Salol (Salicylsäurephenyläther) in konz. Schwefelsäure und kurzes Erhitzen erhalten:



Man gießt in Wasser, so daß die Salicylsäure ausfällt und hat nun im Filtrat Paraphenolsulfonsäure ohne Isomere; man trennt durch das Bleisalz von der Schwefelsäure, verwandelt ins Kalisalz, dessen Einheitlichkeit man unter dem Mikroskop leicht erkennt.

Gelegentlich eines Vorversuches wurde der Benzyläther der Phenolparasulfonsäure dargestellt,



dessen Eigenschaften hier kurz erwähnt seien. Erhitzt man äquimolekulare Mengen Paraphenolsulfonsäure, Benzylchlorid und Natronlauge in alkoholischer oder auch wäßriger Lösung, so erhält man nach dem Erkalten schön fettglänzende, weiße Blättchen, die sich aus Wasser umkristallisieren lassen. Sie stellen das Natriumsalz des obengenannten Äthers dar, wie die Analyse zeigte.

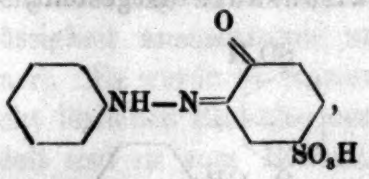
I. 0,1128 g Substanz ergaben 0,2268 g CO_2 und 0,0411 g H_2O.
II. 0,1380 g Substanz ergaben 0,2763 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_4SNa$:	Gefunden: I.	II.
C	54,54	54,79	54,60 %
H	3,85	4,08	3,91 „ .

In reinem Wasser ist das Natriumsalz ziemlich, besonders in der Hitze, löslich, wird aber schon durch sehr geringe Mengen von Salzen leicht ausgeschieden. Auf Zusatz von Schwefelsäure fällt die freie Sulfonsäure aus, die sich äußerlich durch nichts vom Salz unterscheidet.

Vergleichsweise wurde auch das Verhalten von Paraphenolsulfonsäure zu Diazobenzol studiert. Dabei ergab sich, daß in ätzalkalischer Lösung die Kombination nicht oder sehr schlecht vor sich geht, vielmehr arbeitet man mit Vorteil in Sodalösung und hält die Lösung der zweiten Komponente ziemlich konzentriert. So wurden z. B. 5 g Anilin in 15 g konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser gelöst, auf 0° gekühlt und mit einer gleichfalls kalten Lösung von 5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser diazotiert; das Ganze wurde dann in eine konzentrierte Lösung von 12 g paraphenolsulfonsaurem Natrium und 8 g Soda bei Zimmertemperatur einlaufen gelassen. Man erhält so eine dunkelrote Lösung, die durch Ansäuern in Grün umschlägt und beim Erkalten die freie

Anilinazoparaphenolsulfonsäure,



in Form olivgrüner Kristalle liefert, die aus Wasser oder Alkohol leicht umzukristallisieren sind.

0,1874 g Substanz lieferten 0,5853 g CO_2 und 0,0689 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4N_2S$:	Gefunden:
C	51,8	51,70 %
H	3,6	3,79 „.

Die Säure löst sich in Wasser mit brauner Farbe, auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalien tritt Rotfärbung ein. Das Barytsalz ist leicht löslich. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine gelbbraune Lösung, bei Wasserzusatz findet Umschlag in Dunkelgrün und nach dem Erkalten Kristallisation statt.

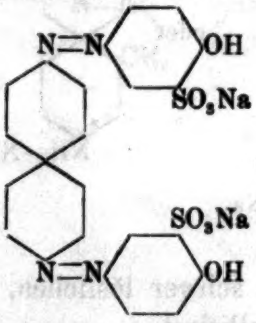
Die oben gemachten Erfahrungen ließen sich auf Benzidin übertragen. Ätzalkalische Lösung bei der Kombination erwies sich als vollkommen unbrauchbar, da die Azoverbindungen beim späteren Anwärmen darin unter Stickstoffentwicklung verharzen; auch essigsaure Lösung ist unzweckmäßig. Dagegen empfiehlt es sich, einen Überschuß von Phenolsulfonsäure (ca. 50 %) in möglichst konzentrierter Lösung anzuwenden.

Nach verschiedenen Vorversuchen erwies sich folgendes Verfahren als bestes:

18,4 g Benzidinbase werden in 300 ccm Wasser und 50 g konz. Salzsäure durch Erhitzen gelöst und langsam auf 30° erkalten lassen. Dann gießt man die Lösung in einen Stutzen, der in Eis steht und in welchem ein Rührer läuft. Sind 0° erreicht, so läßt man 15 g Nitrit, in 150 g Eiswasser gelöst, eintropfen und sorgt durch Eintragen von Eisstücken, daß die Temperatur nicht über 4° steigt. Ist die Diazotierung beendet, so läßt man das filtrierte Tetrazodiphenyl in eine Lösung einfließen, die 60 g phenolsulfonsaures Natrium (ohne Kristallwasser) und 30 g Natriumcarbonat in 300 ccm Wasser enthält. Unter kräftigem Rühren hält man die Temperatur auf 15°, läßt einige Tage dabei, geht dann bis 30° und kocht im Laufe des

folgenden Tages auf. Auf diese Weise ist man sicher, einen Farbstoff zu erhalten, der frei von Zwischenprodukten ist und nach dem Erkalten auskristallisiert.

Benzidindisazoorthophenolsulfonsäure,

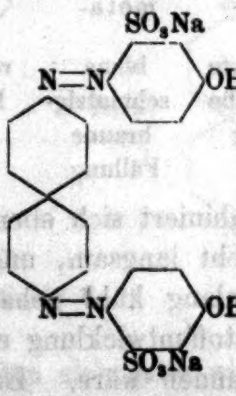


stellt als Natriumsalz ein rotbraunes, kristallinisches Pulver dar, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Die Farbe der wäßrigen Lösung ist braun und wird auf Zusatz von Ätzalkali dunkelrot, Säuren sind ohne Einfluß. Zur Analyse diente aus Alkohol umkristallisierte Substanz.

I. 0,2333 g Substanz lieferten 0,0540 g Na_2SO_4.
II. 0,1998 g Substanz lieferten 0,1588 g $BaSO_4$.

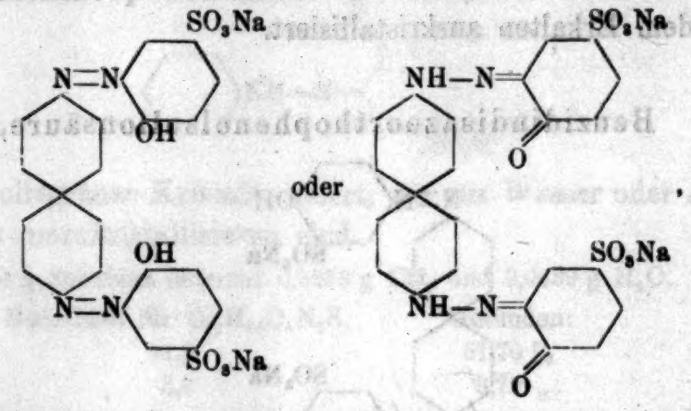
	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,70	7,84 %
S	10,71	10,89 „ .

Benzidindisazometaphenolsulfonsaures Natrium,



ist ein feurigrotes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, auf Zusatz von Salzsäure färbt sich die wäßrige Lösung grünschwarz und nimmt Sirupkonsistenz an.

Benzidindisazoparaphenolsulfonsaures Natrium,



ein in Wasser ziemlich schwer lösliches, braunes Pulver, das sehr träge daraus kristallisiert.

0,2374 g Substanz ergaben 0,1967 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{24}H_{16}O_8N_4S_2Na_2$:	Gefunden:
S	10,71	11,04 %.

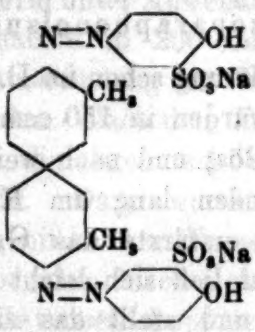
Alle drei genannten Körper fixieren sich im Salzbade ziemlich leicht auf die Pflanzenfaser, zeigen aber noch geringeres Färbevermögen als die ohnehin schon recht schwach färbenden, von Sulfongruppen freien Benzidindisazophenole. Beim Waschen mit Seife tritt augenblicklich Farbenumschlag zu Rot ein, beim Auswaschen erscheint jedoch wieder die ursprüngliche unscheinbare Färbung. Mit konz. Schwefelsäure zeigen die Farbstoffe in Substanz folgende Farbenreaktionen:

Benzidin +	ortho-	meta-	para-	Phenol-sulfonsäure
konz. H_2SO_4	fuchsinrote	blaue	rotviolette	Lösung
Verdünnt mit Wasser	braungelbe Lösung	schmutzig-braune Fällung	hellgelbe	Lösung

Tetrazoditolyl kombiniert sich ebenfalls mit Phenolsulfimsäuren, wenn auch recht langsam, und manchmal tritt beon Anwärmen der wochenlang kühl gehaltenen Farbstofflösung Verharzung und Stickstoffentwicklung ein, ohne daß ein nachweisbarer Grund vorhanden wäre. Bedingung ist jedenfalls kohlensaure Lösung, hohe Konzentration der zweiten Komponente und möglichst lange Einwirkungsdauer, während der man nach Tunlichkeit rührt. Das Anwärmen geschieht am

besten innerhalb mehrerer Tage auf Wasserbadwärme. So erhält man z. B.

tolidindisazoorthophenolsulfonsaures Natrium,

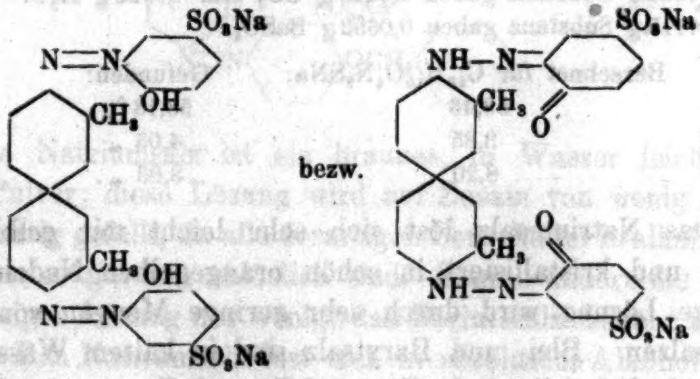


als rotbraunes, kristallisiertes Pulver, das sich in Wasser mit gleicher Farbe, besser in verdünnter Natronlauge mit tiefroter Farbe löst. Aus letzterer Lösung wird es durch Einleiten von Kohlensäure teilweise ausgefällt. So wurde es rein erhalten.

0,2204 g Substanz lieferten 0,1624 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	10,28	10,12 %.

Tolidindisazoparaphenolsulfonsaures Natrium,



Beide Körper verhalten sich ganz wie die entsprechenden Benzidinderivate; sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Verdünnen in eine schmutziggelbe Lösung übergeht.

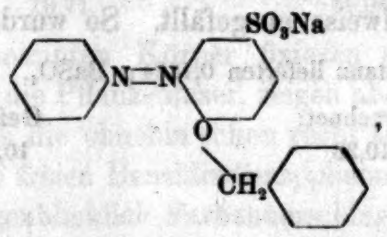
Benzylierung der Benzidindisazophenolsulfonsäuren.

Ehe die Benzylierung dieser Farbstoffe in Angriff genommen wurde, wurde das Verfahren zunächst bei der

Anilinazoparaphenolsulfonsäure

studiert, deren Benzylierung schon im D.R.P. 44209 angedeutet ist. 30 g derselben wurden in 150 ccm Alkohol unter Zusatz von 4 g Ätznatron gelöst und nach weiterer Zugabe von 13 g Benzylchlorid 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einem gelben Kristallbrei. Letzterer ließ sich leicht aus Wasser oder Alkohol umkristallisieren und stellt das ziemlich hygroskopische Natriumsalz des

Anilinazoparaphenolsulfonsäurebenzyläthers,



dar, wie die Analyse der bei 150° getrockneten Substanz ergab.

0,1522 g Substanz gaben 0,3245 g CO_2 und 0,0553 g H_2O.
0,1115 g Substanz gaben 0,0652 g $BaSO_4$.

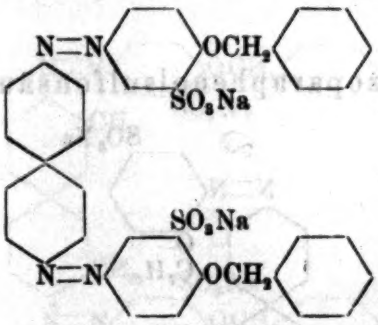
	Berechnet für $C_{19}H_{15}O_4N_2SNa$:	Gefunden:
C	58,46	58,13 %
H	3,85	4,03 „
S	8,20	8,03 „.

Das Natriumsalz löst sich sehr leicht mit gelbbrauner Farbe und kristallisiert in schön orangegelben Nadeln. Die wäßrige Lösung wird durch sehr geringe Mengen von Alkali ausgesalzen. Blei- und Barytsalz sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, die freie Säure fällt auf Zusatz von Natronlauge als leicht umkristallisierbarer, hellgelber Niederschlag aus. Das Natriumsalz löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe, bei Wasserzusatz tritt anfangs keine Veränderung ein, beim Erkalten scheidet sich die Sulfonsäure

kristallinisch ab. Das Färbevermögen ist fast gleich null, wie auch die Eigenfarbe schwach ist.

In ähnlicher Weise wurde die Benzylierung der Benzidinabkömmlinge durchgeführt, indem 30 g des betreffenden Körpers mit 13 g Benzylchlorid unter Anwendung einer alkoholischen Natronlauge (4 g Ätznatron in 200 ccm Alkohol + 100 ccm Wasser) ungefähr 4 Stunden lang am Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt wurden. Nach dem Erkalten resultierte eine bedeutend hellere Paste, die abgenutscht und zuerst mit Wasserdampf behandelt wurde. Dann wurde das Kochsalz durch mehrmaliges Behandeln mit kaltem Wasser entfernt und schließlich von unfertigen Produkten durch mehrstündiges Extrahieren mit Alkohol im Soxhletschen Apparat befreit. Durch Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol konnten die Verbindungen rein erhalten werden.

Benzidindisazoorthophenolsulfonsäuredibenzyläther,

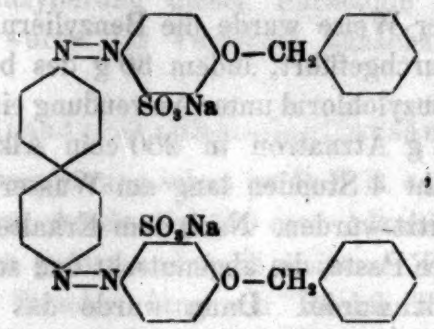


Das Natriumsalz ist ein braunes, in Wasser leicht lösliches Pulver; diese Lösung wird auf Zusatz von wenig Alkali gelatineartig gefällt, da alle derartigen Benzyläther in alkalischen Lösungen so gut wie unlöslich sind. Säuren ändern die Farbe der wäßrigen Lösung nur wenig, das Bariumsalz ist sehr schwer löslich. Das Natriumsalz löst sich in absolutem Alkohol ebenfalls wenig.

0,2015 g Substanz lieferten 0,4312 g CO_2 und 0,0693 g H_2O.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}N_4S_2Na_2$:	Gefunden:
C	58,61	58,36 %
H	3,60	3,82 „.

Benzidindisazometaphenolsulfonsäuredibenzyläther,

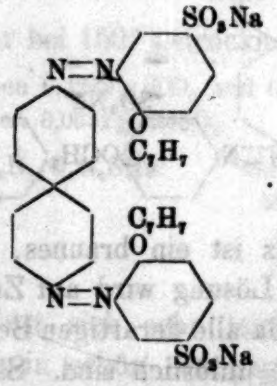


stellt als Natriumsalz ein orangegelbes Pulver dar, das sich in heißem Wasser mit rotbrauner, schwacher Farbe löst. Alkali bewirkt in geringen Mengen schon Aussalzung, während Ansäuern Farbenumschlag zu Blau hervorruft.

0,2034 g Substanz ergaben 0,4354 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.

	Berechnet für $C_{38}H_{28}O_8S_2N_4Na_2$:	Gefunden:
C	58,61	58,32 %
H	3,60	3,68 „

Benzidindisazoparaphenolsulfonsäurebenzyläther,



Das Natriumsalz, ein gelbbraunes Pulver, löst sich mit gleicher Farbe in Wasser und verhält sich auch sonst wie die Orthoverbindung. Das Kalksalz ist schwer löslich; seine Analyse ergab:

0,2243 g Substanz 0,0159 g CaO.

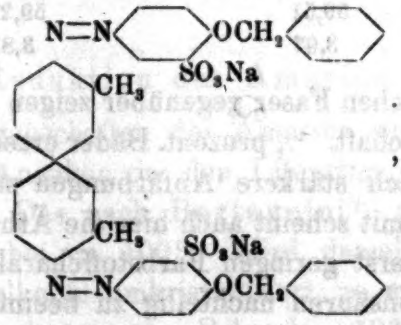
	Berechnet:	Gefunden:
Ca	5,20	5,07 %.

Alle drei Benzidindisazophenolsulfonsäurebenzyläther ziehen auf Baumwolle im Salzbade nur recht schwach, gleichfalls auf gebeizter. Es scheint somit durch das Benzylieren das Färbevermögen stark einzubüßen, wie ja auch die Eigenfarbe der Äther bedeutend heller ist, als die der ursprünglichen Azokörper. Die Farbstoffe werden schlecht aufgenommen, die erhaltenen Farbtöne sind mißfarbig, kakhiähnlich und seifenunecht. Gegen konz. Schwefelsäure verhalten sie sich folgendermaßen:

	ortho	meta	para
Konz. H_2SO_4	rotviolette	blaue	fuchsinrote Lösung
Eingießen	hellgelbe	braune	braungelbe Lösung
in Wasser	Lösung	Flocken	

Durch Benzylieren von Tolidindisazophenolsulfonsäuren wurden ebenfalls nur schwach färbende Verbindungen erhalten.

Tolidindisazoorthophenolsulfonsäuredibenzyläther,



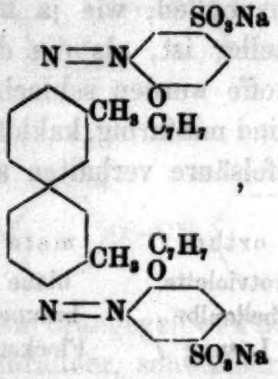
stellt als Natriumsalz ein schön bordeauxrotes Pulver dar, das sich in heißem Wasser nur mit schwacher, weinroter Farbe löst. Säuren verursachen darin nur geringe Dunkelfärbung, Alkali dagegen schleimige Fällung.

0,2348 g Substanz lieferten 0,5118 g CO_2 und 0,0876 g H_2O.

	Berechnet für $C_{40}H_{32}O_8S_2Na_2$:	Gefunden:
C	59,51	59,46 %
H	3,97	4,14 „ .

Das Natriumsalz des

Tolidindisazoparaphenolsulfonsäurebenzyläthers,



ist eine feurigrote Substanz, die sich in Wasser und Alkohol schwer löst. Die wäßrige Lösung ist schwach orangerot. Alkali bewirkt die schon mehrfach konstatierte Gelatinierung, Ammoniak dagegen nicht. Blei- und Kalksalz sind sehr schwer löslich.

0,2041 g Substanz lieferten 0,4442 g CO_2 und 0,0720 g H_2O.

	Berechnet für $C_{40}H_{32}O_8N_2Na_2$:	Gefunden:
C	59,51	59,22 %
H	3,97	3,81 „ .

Der pflanzlichen Faser gegenüber zeigen auch diese Körper wenig Verwandtschaft. $^1/_2$ prozent. Bäder erzeugen nur schwache Nuancen und auch stärkere Anfärbungen sind recht hell und unscheinbar. Somit scheint auch hier die Ätherifizierung den an und für sich äußerst geringen Farbstoffcharakter von Diphenyldisazophenolsulfonsäuren nachteilig zu beeinflussen.

München, den 21. August 1907.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Über die Aufspaltung des Imidazolringes bei Amarin und Anisin;

von

Otto Fischer und **Georg Prause.**

Im Anschluß an die in diesem Journal[1]) veröffentlichten Abhandlungen mögen noch folgende Untersuchungen mitgeteilt sein, die sich auf Amarin und Anisin beziehen. Es wurde schon beschrieben, daß Amarin einerseits durch Methylieren und Behandeln des Dimethylamarinjodids mit Kalilauge, andererseits durch Reduktion aufgespalten werden kann. Diese letztere merkwürdige Reaktion wurde auch beim Isoamarin, das wahrscheinlich ein stereoisomeres des Amarins ist, durchgeführt.

Reduktion des Amarins.

Über die Eigenschaften des Amarins sind noch vielfach widersprechende Angaben in der Literatur zu finden. Wir fanden folgendes: Das nach Bertagnini[2]) gewonnene Rohprodukt schmilzt bei ca. 100°. Wird dasselbe mehreremale aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, so erhält man spitze Rhomboeder vom konstanten Schmelzp. 106° von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2 + {}^1/_2$ aq.

0,2712 g Substanz verloren nach 6stündigem Trocknen bei 100° bis 110° 0,0078 g H_2O.

0,1682 g Substanz gaben 0,5062 g CO_2 und 0,0971 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,02	82,07 %
H	6,2	6,4 „
H_2O	2,9	2,87 „.

[1]) Bd. 73, 419 (1906) u. Bd. 75, 88.

[2]) Ann. Chem. 88, 127.

Das bei 100°—110° getrocknete Amarin schmolz konstant bei 133°. Denselben Schmelzpunkt erhält man auch, wenn das wasserhaltige Amarin einige Tage lang im Exsikkator steht, und dann aus wasserfreien Mitteln, wie Benzol-Ligroin, umkristallisiert wird. Das wasserfreie Produkt gewann man so in schönen farblosen Prismen.

Die bei 133° schmelzende Substanz gab folgende Zahlen.

0,1668 g Substanz gaben 0,5148 g CO_2 und 0,0932 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	84,5	84,17 %
H	6,1	6,27 „ .

Ad. Claus[1]) gibt an, daß Amarin beim Kochen mit Wasser eine allotrope Modifikation vom Schmelzp. 126° gebe. Wir fanden, daß hierbei, genau so wie beim Trocknen im Exsikkator, der Schmelzpunkt allmählich steigt und nach 6stündigem Kochen mit Wasser und 24stündigem Stehen des Produkts im Vakuum über Schwefelsäure bei 133° konstant war. Die Kristallform war dieselbe, wie die des wasserfreien Amarins, ebenso die Zusammensetzung, da das Produkt beim Trocknen auf 100°—110° nichts an Gewicht verlor und folgende Zahlen gab.

0,1744 g Substanz gaben 0,540 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.

Gefunden: C 84,4 % H 6,16 %.

Das wasserhaltige Amarin verliert also beim Kochen mit Wasser, in dem es nur wenig löslich ist, sein Kristallwasser.

Die Angabe von Claus, wonach die vermeintliche allotrope Modifikation beim Umkristallisieren aus Äther wieder in die bei 100° schmelzende übergehe, gilt nur für stark wasserhaltigen Äther, aus absolutem Äther oder Benzol-Ligroin gewannen wir die Substanz immer wieder vom Schmelzpunkt 133°. Es gibt demnach nur ein wasserfreies Amarin und eines mit $^1/_2$ Mol. Kristallwasser.

Reduktion des Amarins mit Natrium.

Diese führt unter geeigneten Umständen[2]) zur Bildung einer Dibenzylidenverbindung des Stilbendiamins, $C_{28}H_{24}N_2$.

---

[1]) Ber. 18, 1678 (1885).

[2]) Daselbst 22, 2299 (1889).

Die Ausbeute betrug früher nie mehr als 20 % der Theorie. Um Einblick in die auffallende Reaktion zu erhalten, haben wir unter allen möglichen Variationen gearbeitet, zunächst aber ohne Erfolg. Die Bildung der Verbindung $C_{28}H_{24}N_2$ kann nur so zustande kommen, daß ein Teil des Amarins in Bruchstücke zerfällt, die dann entweder auf unangegriffenes Amarin oder auf ein Hydroamarin einwirken. Zunächst lag es nahe, da man weiß, daß Hydrobenzamid beim Reduzieren mit Natrium in Benzylamin und Dibenzylamin[1]) zerfällt, anzunehmen, daß auch hier aus Amarin Benzylamin gebildet wird, das unter Ammoniakaustritt mit Amarin reagieren könnte.

$$C_{21}H_{18}N_2 + NH_2CH_2-C_6H_5 = NH_3 + C_{28}H_{24}N_2.$$

Jedoch gelang es nicht, diese Reaktion in die Tat umzusetzen.[2]) Daher scheint es wahrscheinlicher, daß der Prozeß anders verläuft. Es kann das Amarin zunächst neben Hydroamarin in Hydrobenzamid übergehen, letzteres aber nicht bis zum Benzylamin, sondern nur zum Benzalimin reduziert werden, daß dann unter NH_3-Austritt mit Hydroamarin reagiert:

I.
$$\begin{matrix} C_6H_5CH-NH \\ | \\ C_6H_5CH-NH \end{matrix} \diagdown\!\diagup CHC_6H_5$$

gibt durch Umlagerung zunächst Monobenzaldiaminostilben:

II.
$$\begin{matrix} C_6H_5CH-NH_2 \\ | \\ C_6H_5CH-N=CHC_6H_5 \end{matrix}$$

Dieses setzt sich mit $NH=CHC_6H_5$ zu $C_{28}H_{24}N_2$ und NH_3 um:

III.
$$\begin{matrix} C_6H_5CH-N\,H_2 + NH \\ | \\ C_6H_5CH-N=CHC_6H_5 \end{matrix} =CHC_6H_5$$

Nachweisen läßt sich leicht, daß bei der Reduktion des Amarins Ammoniak abgespalten wird, und daß die Ausbeute an $C_{28}H_{24}N_2$ bedeutend steigt, wenn man dem Amarin 20 bis

---

[1]) Ann. Chem. 241, 329 (1887).

[2]) Siehe später.

30% Hydrobenzamid zusetzt. Nach folgender Vorschrift werden aus 10 g Amarin und 2 g Hydrobenzamid 40—50% der Theorie an Dibenzylidenstilbendiamin vom Schmelzp. 164° (cis-Dibenzalstilbendiamin) gewonnen: 10 g wasserfreies Amarin, 2 g Hydrobenzamid und 80 g absoluter Alkohol wurden in einem Erlenmeyerkolben mit seitwärts angeschmolzenem Rohr am Rückflußkühler bis nahe zum Sieden erhitzt; man trug nun unter beständigem Schütteln zunächst 2 g Natrium in kleinen Stückchen durch das verschließbare Seitenrohr ein, setzte dann noch 30 g absoluten Alkohol hinzu und fügte noch 2 g Natrium langsam hinzu. Die gelb gewordene Masse wurde nach dem Abkühlen in 500 ccm Eiswasser eingetragen und über Nacht sich selbst überlassen, wonach sich eine gelbliche zähe, teilweise kristallinische Masse abgesetzt hatte, die wir zunächst mit Wasser, dann mit kaltem verdünntem Alkohol auswuschen und nun aus wenig heißem absolutem Alkohol umkristallisierten. Es dauert etwa 24 Stunden, bis die Kristallisation vollständig ist. Die Ausbeute betrug 4—4,5 g.

cis-Stilbendiamindipikrat. Das, wie früher beschrieben, durch Spaltung der Dibenzalverbindung fast quantitativ darstellbare Stilbendiamin gibt in alkoholischer Lösung mit überschüssiger Pikrinsäure ein hellgelbes kristallinisches Produkt, das bei 239° schmolz.

0,1906 g Substanz gaben 0,3268 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_8O_{14}$:	Gefunden:
C	46,5	46,7 %
H	3,3	3,5 „.

Diformylstilbendiamin. Durch mehrstündiges Kochen mit 3—4 Teilen kristallisierter Ameisensäure gewonnen, bildet diese sehr schwer lösliche Substanz, die man am besten aus Ameisensäure umkristallisiert, farblose Säulchen, die bei 294° schmelzen.

0,1434 g Substanz gaben 0,3768 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C	71,6	71,6 %
H	6,0	6,2 „.

Isoamarin. Wie bereits bemerkt, gibt dieses als trans-Diphenyl 2-Phenyl-4,5-dihydroimidazol zu betrachtende Isomere

des Amarins ebenfalls eine Dibenzylidenverbindung bei der Reduktion mit Natrium. Wir können die einschlägigen Versuche von Japp und Moir durchaus bestätigen.

Wir machten jedoch bei dieser Gelegenheit einige Beobachtungen über die Darstellung des Isomarins, die es gestatten, diese Substanz leichter als bisher darzustellen. Von den zahlreichen Bildungsweisen des Isoamarins ist nach Japp und Moir 5 Minuten langes Erhitzen des salzsauren Amarins im Salzsäurestrom die ausgiebigste. Jedoch verläuft sie keineswegs quantitativ.

Wir teilten oben (Seite 127) mit, daß wir versuchten, durch Einwirken von Benzylamin auf Amarin das Dibenzylidenstilbendiamin zu synthetisieren. Hierbei gewinnt man aber Isoamarin in beträchtlicher Ausbeute. Als wir nämlich 6 g Amarin, 1 g Benzylamin und 0,6 g Natriumalkoholat mit 10 ccm absolutem Alkohol unter Druck einige Stunden lang auf 100° erhitzten, erhielten wir 3 g Isoamarin vom Schmelzp. 200°. Dies deutete darauf hin, daß gerade eine alkalische Behandlung zu glatten Resultaten führen müsse. In der Tat erhielten wir fast quantitativ Isoamarin, als wir 5 g Amarin mit 15 ccm absolutem Alkohol, in welchem vorher 0,6 g met. Natrium aufgelöst waren, unter Druck auf 150° bis 160° einige Stunden lang erhitzten.

0,1463 g Substanz gaben 0,4534 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.
0,1850 g Substanz gaben 15,8 ccm N bei 18° und 727 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2$:	Gefunden:
C	84,5	84,5 %
H	6,08	6,25 „
N	9,4	9,6 „ .

p-Anisin und dessen Reduktion mit Natrium.

p-Anisin wurde nach der Methode von Bertagnini[1]) aus Anishydramid gewonnen. Letzteres schmilzt nach Bertagnini bei 120°, nach M. Délépine bei 125°—127°, wir fanden aus Äther-Alkohol umkristallisiert 130°.

[1]) Ann. Chem. 88, 127.

Für Anisin walten ähnliche Verhältnisse ob, wie für Amarin. Bertagnini gibt für Anisin + 1 Mol. aq. den Schmelzpunkt 101°, für wasserfreies 109° an. Wir fanden beträchtlich höhere Zahlen. Wasserfreies Anisin kristallisiert sehr schön aus Benzol, dem man etwas Ligroin zusetzt, in farblosen kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 148°, während das rohe Anisin, mehreremal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, Nädelchen vom Schmelzpunkt 118° lieferte. Letztere enthalten nach 6stündigem Trocknen im Exsikkator über Schwefelsäure 1 Mol. H_2O.

0,2343 g Substanz verloren nach dreistündigem Trocknen bei 100° bis 110° 0,0099 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	4,4	4,2 %.

Das wasserhaltige Anisidin vom Schmelzpunkt 118° gab folgende Werte.

0,1599 g Substanz gaben 0,4148 g CO_2 und 0,0936 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2O_3$:	Gefunden:
C	70,9	70,7 %
H	6,4	6,5 „.

Anisin gibt in alkoholischer Lösung ein in gelben flachen Blättchen bei 184° schmelzendes Pikrat.

Reduktion des Anisins. Diese wurde genau so ausgeführt, wie beim Amarin. Die gewonnene gelbweiße, etwas harzige Masse wurde in wenig heißem Alkohol gelöst und schied nach längerem Stehen ein kristallinisches Pulver ab, das aus Benzol in farblosen flachen Blättchen sich abschied, die den Schmelzpunkt 183° zeigten. Da beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren Spaltung in Anisaldehyd eintrat, so war also auch hier eine Benzylidenverbindung gebildet worden, die man als Dianisaldimethoxystilbendiamin bezeichnen kann.

0,1382 g Substanz gaben 0,081 g H_2O und 0,3834 g CO_2.

	Berechnet für $C_{32}H_{32}N_2O_4$:	Gefunden:
C	75,5	75,6 %
H	6,3	6,5 „.

Auch bei der Bildung dieses Körpers konnte leicht Ammoniak nachgewiesen werden, außerdem bildet sich viel

Harz, so daß die Ausbeute nicht höher war, wie bei der Reduktion des Amarins.

Dimethoxystilbendiamin. Das Reduktionsprodukt wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und dann Wasserdampf eingeleitet, bis kein Anisaldehyd mehr überging. Die schwefelsaure Lösung war etwas gelb gefärbt, aber ziemlich klar und schied mit Natronlauge aus 10 g angewandter Substanz 5 g rohes Dimethoxystilbendiamin ab. Dies ist sehr schwer in Wasser löslich, schwer auch in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol und Äther, und wird aus Ligroin in schönen langen zugespitzten Nadeln vom Schmelzp. 151° gewonnen.

0,1110 g Substanz gaben 0,2876 g CO_2 und 0,0754 g H_2O.

0,1926 g Substanz gaben 17,6 ccm N bei 21° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2O_2$:	Gefunden:
C	70,5	70,6 %
H	7,4	7,5 „
N	10,3	10,4 „.

Salzsaures Salz. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, kristallisiert aus heißem Alkohol in feinen weißen Nädelchen und zersetzt sich beim Erhitzen bei ca. 260°.

0,1674 g Substanz gaben 0,1386 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2O_2 + 2HCl$:	Gefunden:
Cl	20,6	20,5 %.

Pikrat. Dies scheidet sich aus verdünnter alkoholischer Lösung in gelben Säulen ab, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 215° und ist in absolutem Alkohol leicht löslich.

0,1312 g Substanz gaben 0,2154 g CO_2 und 0,0458 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2O_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$:

C 45,0 %

H 3,8 „.

Gefunden:

C 44,8 % H 3,9 %.

0,2432 g Substanz verloren beim mehrstündigen Erhitzen auf 110° 0,0064 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	2,40	2,6 %.

Diformyldimethoxystilbendiamin.

Beim Übergießen mit 3—4 Teilen reiner Ameisensäure löst sich das Dimethoxystilbendiamin auf. Kocht man nun eine Stunde lang am Rückflußkühler, so kristallisiert entweder direkt nach dem Erkalten oder nach Zusatz von etwas Wasser die Diformylverbindung in flachen Blättchen aus, die meist sehr schwer löslich sind und am einfachsten aus konzentrierter Ameisensäure umkristallisiert werden können. Die Kristalle schmelzen unter Zersetzung gegen 290°.

0,1280 g Substanz gaben 0,3096 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4$:	Gefunden:
C	65,8	65,9 %
H	6,1	5,8 „.

Diacetyldimethoxystilbendiamin. Das Diparamethoxystilbendiamin wurde mit 6 Teilen Acetanhydrid etwa eine halbe Stunde lang gekocht, dann heiß etwas Wasser zugesetzt, worauf sich beim Erkalten kleine Säulchen abschieden, die bei ca. 330° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist in den meisten gebräuchlichen Mitteln fast unlöslich, läßt sich aber aus Eisessig gut umkristallisieren.

0,1787 g Substanz gaben 0,4402 g CO_2 und 0,1116 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_4$:	Gefunden:
C	67,3	67,18 %
H	6,8	6,9 „.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Diparamethoxystilbendiamin.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. salpetriger Säure auf Dimethoxystilbendiamin bildete sich nicht das entsprechende Glykol, sondern Di-p-Methoxystilbenoxyamin.

Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 0,5 g Dimethoxystilbendiamin, das in verdünnter Schwefelsäure klar gelöst war, wurde eine eiskalte Lösung von 0,4 g $NaNO_2$ in 15 ccm H_2O allmählich zugegeben. Hierbei trat alsbald Stickstoffentwicklung ein. Nach mehrstündigem Stehen wurde von einer geringen Menge gelblichen Harzes abfiltriert und das klare Filtrat mit Natronlauge übersättigt. Die abgeschiedene Base extrahierte man mit Äther und reinigte den Ätherrückstand durch Umkristallisieren aus Ligroin. Hierbei erhielt man farblose, zu Büscheln vereinigte Prismen vom Schmelzp 134°.

0,1528 g Substanz gaben 0,3938 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.

0,2080 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 19° und 729 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
C	70,27	70,3 %
H	7,0	7,2 „
N	5,14	5,2 „.

Die Konstitution dieser Verbindung ist also folgende:

$$\begin{array}{l} C_6H_4(p.OCH_3)-CH-OH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_4(p.OCH_3)-CH-NH_2 \end{array}.$$

Einwirkung von Aldehyden auf Diparamethoxystilbendiamin.

Daß das Reduktionsprodukt des p-Anisins tatsächlich als Di-p-Anisaldiparamethoxystilbendiamin betrachtet werden muß, ergibt sich daraus, daß es leicht gelingt, dasselbe aus p-Anisaldehyd und Dimethoxystilbendiamin wieder zu synthetisieren. Man braucht nur die Base mit 2 Mol. p-Anisaldehyd zu mischen und einige Zeit lang auf dem Wasserbade zu erwärmen. Nach dem Erkalten gewann man so einen schwach gelblichen Kristallbrei, der, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus wenig siedendem Alkohol umkristallisiert, farblose schmale Blättchen vom Schmelzp. 183° ergab.

Ersetzte man die 2 Mol. Anisaldehyd durch 2 Mol. Benzaldehyd, indem man genau so verfuhr, so erhielt man farblose Säulchen vom Schmelzpunkt 148°, die sich durch

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Benzaldehyd und Di-p-Methoxystilbendiamin zerlegen ließen. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, sowie in Ligroin.

Man kann die Substanz als

Dibenzaldi-p-methoxystilbendiamin

bezeichnen.

0,1740 g Substanz gaben 0,5132 g CO_2 und 0,1008 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{28}N_2O_2$:	Gefunden:
C	80,3	80,4 %
H	6,2	6,4 „.

Ebenso lassen sich eine ganze Reihe solcher Benzylidenverbindungen gewinnen, wenn man z. B. die Oxybenzaldehyde mit Di-p-dimethoxystilbendiamin kombiniert.

Thujen- und Carvestrendihaloidhydrate;

von

J. Kondakow.

Durch die Untersuchungen[1]) in unserem Laboratorium, welche in deutscher und russischer Sprache vom Jahre 1892 bis zum 19. Mai 1906 veröffentlicht wurden, wurde festgestellt, daß bei allen Gliedern der Thuylreihe (Thuylalkohol, bicyclische Thujene und Sabinen) nach dem Behandeln mit Haloidwasserstoffsäure (HCl, HBr) Gemische von Monohaloid- und Dihaloidderivaten entstehen, letztere bestehen ihrerseits aus festen und flüssigen Verbindungen. Für die festen Dichlorhydrate war der Schmelzpunkt 50° gefunden worden, d. h. um 1°—2° höher als für das Dipentendichlorhydrat. Ungeachtet dieser Unterschiede wurden sie für Derivate des Dipentens angesehen weil sie durch Einwirkung von Wasser (d. h. in Gegenwart von Säuren) in cis-Terpinhydrat umgewandelt werden. Weiter waren sie äußerlich den Dipentenderivaten ähnlich, anderseits waren in der Literatur Hinweise vorhanden, daß der Schmelzpunkt des Dipentendichlorhydrats auch höher als 50° sein kann, so 50°—51°[2]) oder 50,5°, sogar 52°.[3]). Das Verhalten dieser Verbindungen zu Bromwasserstoff erwies sich analog wie beim Chlorwasserstoff. So erwiesen sich die Additionsprodukte des Bromwasserstoffes zum Kohlenwasserstoff von der Siedetemperatur 152°—170° und 170°—180°, welcher aus dem Thuylchlorid erhalten war und aus einem Gemenge des bicyclischen

---

[1]) Chem. Ztg. 26, 720 (1902); dies. Journ. [2] 69, 176 (1904); Acta et commentat. Imp. Univers. Iurjevens. (olim Dorpat) 1903, Nr. 6; dies. Journ. (2) 69, 560, 566 (1904); über d. Chem. d. Thujons u. seiner Derivate, Skworzow, Jurjew 1906, 19. Mai (in russ. Spr.). Alle diese Abhandlungen waren Hrn. Wallach und Semmler nach ihrem Erscheinen geschickt worden. Die Acta et commentat. sind an der Berliner und Göttinger Univers. zu haben.

[2]) Wallach, Ann. Chem. 230, 261 (1885).

[3]) Weber, Ann. Chem. 238, 102—108 (1887).

Thujens mit Terpinen, das früher irrtümlicher Weise für Isothujen angesehen wurde, bestand, als Gemenge des festen Dibromhydrats mit dem flüssigen. Für das feste Dibromhydrat wurde die Schmelztemperatur 58°—59° angegeben. Aus dem flüssigen Anteil wurde ein Dibromhydrat von der Siedetemperatur 134° bis 135° bei 11 mm und ein bei 70°—134° siedendes Gemenge des Mono- und Dibromhydrates ausfraktioniert. Das feste Dibromhydrat wurde von uns, weil sein Schmelzpunkt nicht mit dem des trans-Terpin (64°) und nicht mit dem des cis-Terpin (39°) zusammenfällt, für ein Gemenge dieser Dipentendibromhydrate[1]) angesehen und den oben angeführten Dichlorhydraten entsprechend gehalten.

Nach uns wurde ein Dibromhydrat von ebensolcher Schmelztemperatur von Tschugaeff[2]) aus einem Gemenge bicyclischer Thujene aus den Thuylxanthogenat erhalten und als reines trans-Dipentendibromhydrat angesehen. Auf das Irrige solch einer Annahme wurde von mir[3]) seinerzeit hingewiesen. Nachdem dieses bestimmt festgestellt war und andere in nächster Beziehung zu diesem stehende Tatsachen, die an anderer Stelle angeführt werden sollen, gefunden waren, erschienen am 10. August 1906 die Untersuchungen von Wallach[4]) und Semmler[5]) über diese Haloidderivate. In dem experimentellen Teile dieser Untersuchungen sehen wir eine vollständige Bestätigung unserer Untersuchungen mit Ausnahme einer einzigen Annahme, daß Wallach für das feste Dichlorhydrat den Schmelzp. 52,5° und Semmler 54° fand.

Für die festen Dibromhydrate gibt Wallach wie auch

---

[1]) v. Baeyer, Ber. 26, 2865 (1893).

[2]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 36, 1010 (1904); Ber. 37, 1481 (1904).

[3]) Acta et commentat. 1905, Nr. 6.

[4]) Ann. Chem. 350, 141 (1906), erschienen am 21. Oktober mit den Abhandlungen vom 10. August; Ber. 40, 575, 585, 596 (1907); Nachrichten v. d. königl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 20. Juli 1907; Ann. Chem. 356, 197 (7. August 1907); 357, 64, 77 (18. August 1907).

[5]) Ber. 39, 4414 (11. Dez. 1906). [Gleichzeitig mit ihr meine Mitteilung vom 5. Dez. 1906, welche die Untersuchung von Wallach unter dem Titel: Zur Frage über die Umwandlung der Thuylderivate zu Terpinenderivaten, anbetrifft in den Acta et commentationes usw. 1907, 1]; Ber. 40, 751 u. 2959 (1907).

wir die Schmelztemperatur 58°—59° an. Die erhaltenen Dihaloidhydrate der Thuylreihe erwiesen sich nicht als Derivate des Dipentens, für welche wir sie ansahen, sondern als Derivate des Terpinens, wobei die flüssigen Dichlorhydrate cis-Isomere vorstellen, die festen den trans-Modifikationen dieses Kohlenwasserstoffs entsprechen. Der Kohlenwasserstoff war vor mir von niemandem in reinem Zustande gefunden, sondern stets zusammen mit anderen Kohlenwasserstoffen, unabhängig davon, ob für diese Zwecke das Pinen und seine Hydratationsprodukte dienten, oder er aus in der Natur fertig vorhandenen ätherischen Ölen ausgeschieden wurde, oder ob er aus olefinischen Terpenverbindungen dargestellt wurde.

Wie er in reinem Zustande zuerst aus dem festen Dichlorhydrat[1]), dann aus dem flüssigen cis-Dibromhydrat[2]) erhalten werden kann, wurde von mir gezeigt, Tschugaeff gab später an, wie er aus dem festen trans-Dibromhydrat gewonnen werden kann. Nach den physikalischen Eigenschaften zu urteilen, stellte er ein reines Terpinen vor; aus dem festen Dichlorid von der Siedetemperatur 174°—178°; $d_{20} = 0{,}8444$; $n_D = 1{,}4798$; $\alpha_D = 0°$; aus den flüssigen Dibromid 179°—185°; $d_{18/4} = 0{,}8449$; $n_D = 1{,}48074$; $MR = 45{,}78\,(\alpha)_D = -0°38'$. Was den Kohlenwasserstoff anbelangt, den Tschugaeff aus dem festen trans-Dibromhydrat erhalten hat, so ist von ihm nur die Siedetemperatur 177°—179° bekannt. Dabei muß man nicht vergessen, daß er aus dem Dibromhydrat durch Chinolin gewonnen wurde, welches unter diesen Reaktionsbedingungen ein Salz gibt, das isomerisierend wirken kann, wie von mir schon längst angeführt[3]) wurde und wie es tatsächlich Faworski[4]) bewies.

---

[1]) Chem. Zeitg. 26, 722 (1902).

[2]) Dies. Journ. [2] 69, 176 (1904).

[3]) Dies. Journ. [2] 60, 273 (1899).

[4]) Journal des russ. phys. chemischen Gesellschaft 38, 912 (1906). — Während der Korrektur dieser Abhandlung erschienen eingehende Mitteilungen von Faworsky, Ber. 40, 4863 (1907); Journ. d. russ. chem. Ges. 39, 1218 (1907), in welchen er nicht nur dieses, sondern auch unsere Mitteilung, dies. Journ. 61, [2] 477 (1900) nicht erwähnt; sie enthält einiges darüber, was Faworsky jetzt anführt. Ich denke, daß das Methylencyclohexan von Faworsky aus zwei Isomeren besteht, da das Ausgangsjodid unter Bedingungen bereitet wurde, welche Isomerisationen

Aus dem trans-Dichlorhydrat und Dibromhydrat, mit obenangeführten Eigenschaften, erhielt Wallach jetzt durch Anilin wie gesagt „reines Terpinen", welches fast ganz in seinen Eigenschaften mit unserem Kohlenwasserstoff übereinstimmt: Siedetemperatur 179°—181°; $d_{20} = 0{,}846$; $n_D = 1{,}4789$; $MR = 45{,}58$. Es ist hier am Platze darauf hinzuweisen, daß auch das Terpinen von Wallach, da es mit Hilfe von Anilin erhalten wurde, analog dem Terpinen von Tschugaeff teilweise isomeriert werden konnte. Auf solche Weise ergibt es sich aus der Gesamtheit des Angeführten, daß der Schmelzpunkt des trans-Terpindichlorhydrats nicht bei 50° liegt, wie ihn Kondakow und Skworzow angaben, sondern bei 52,5°, wie Wallach ihm angibt oder nach Semmler bei 54°; für das Dibromhydrat ist der Schmelzpunkt 58°—59°, sowohl nach Kondakow-Skworzow als nach Tschugaeff und Wallach derselbe. Alle angeführten Eigenschaften stimmen augenfällig mit den Eigenschaften des Carvestrendichlor und -dibromhydrats überein. Auf diesen Umstand lenkte ich schon damals die Aufmerksamkeit, als Skworzow beim Umkristallisieren des Dichlorhydrats aus dem Thuylchlorid ein Dichlorid vom Schmelzpunkt 51,5°—52,5° erhielt. Da dieses Präparat durch vielfaches Umkristallisieren des genannten Dichlorids mit Alkohol erhalten wurde, so würde anfangs angenommen, daß seine Schmelzpunkterhöhung von einer teilweisen Umwandlung in Terpin oder sein Chlorhydrin abhängt. Da aber der Chlorgehalt einem reinen Dichlorid entsprach, so wurde in der Folge eine andere Annahme gemacht, daß das tertiäre Thuylchlorid beim Bearbeiten mit Salzsäure sich zum Teil in Carvestrendichlorhydrat umwandelt[1]), für welches v. Baeyer[2]) den Schmelp. 52,5°, wir 49°—51° angaben[3]) und für das jetzt Perkin[4]) aus dem synthetischen Carvestren, die Schmelztemperatur 52,5° fand.

---

zulassen. Der reine Kohlenwasserstoff muß wahrscheinlich bei 101° sieden. Die kategorische Behauptung von Faworsky, daß das von ihm erhaltene Methylencyclohexan einheitlich sei, ist recht zweifelhaft.

[1]) Dies. Journ. [2] 69, 178 (1904).
[2]) Ber. 27, 3490 (1894).
[3]) Dies. Journ. [2] 68, 109 (1903).
[4]) Journ. of the chem. Soc. 92, 500 (1907).

Anderseits gibt das von uns[1]) aus dem Fenchyldichlorhydrat erhaltene Carvestren beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure ein festes Dibromhydrat, welches sich zweifellos von dem Ausgangsfenchenhydrat unterscheidet, da sein Schmelzpunkt nicht bei 49°—52,5°, sondern bei 59°—60° oder 56,5° liegt.[2]) Aus diesem Grunde war in der Anmerkung „Weiteres über Thuylderivate" auch hinzugefügt[3]): „vielleicht mit einer Beimengung von Metacymolderivaten." Auf diese Anmerkung weise ich auch noch darum hin, weil sie als neuer unzweifelhafter Beweis dient, daß dieses Dichlorid des Terpinens lange vor Wallach in unsern Händen war. Eben vergleiche ich die Eigenschaften der bei uns vorhandenen Carvestrendibromhydrate und Thujendibromhydrate vom Schmelzp. 58°—59°, bereitet[4]) aus dem Kohlenwasserstoff von der Siedetemperatur 152°—170°, 170°—180°[5]), letzterer wurde aus dem Thuylchlorid, welches aus einem Gemenge vom bicyclischen Thujen mit Terpinen, nicht aber Isothujen, wie früher angenommen, besteht, gewonnen. Zu diesem Zwecke wurden die angeführten Bromhydrate der fraktionierten Kristallisation aus Essigsäure unter gleichen Bedingungen unterworfen. Aus jedem Präparat waren je drei Fraktionen erhalten. Die entsprechenden Kristallisationsfraktionen haben ein gleiches Aussehen, schmelzen bei 56,5°—57,5°, die zweite Fraktion schmilzt bei 57,5°—58,5°, die dritte bei 58°—59°. Ein Gemisch der entsprechenden Fraktionen zweier verschiedener Dibromhydrate, umkristallisiert aus Petroläther, schmilzt genau so wie jedes der Ausgangsdibromide vor dem Mischen. Außerdem zeigte die kristallographische Untersuchung, welche im hiesigen geologischen Kabinett von Herrn Bogatschew ausgeführt wurde und dem ich dafür meinen Dank ausspreche, daß die angeführten beiden Dibromhydrate in demselben hexagonalen System in Form polysynthetischer Zwillingskristalle kristallisieren.

Diese Tatsache veröffentlichend, gehe ich noch in keine Besprechung derselben jetzt ein, darauf hoffe ich nach einer

---

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 178 (1904).
[2]) Dies. Journ. [2] 68, 110 (1903).
[3]) Dies. Journ. 69, 178 (1904).
[4]) Dies. Journ. [2] 68, 109 (1903).
[5]) Chem. Zeitg. 24, 720 (1902).

allseitigen Nachprüfung zurückzukommen. Jedoch betone ich schon jetzt wie auch früher, daß weder die Haloid- noch Sauerstoffderivate des Carvestrens dem Sylvestren entsprechen, daß Sylvestren und Carvestren ihren physiko-chemischen Eigenschaften nach verschieden sind; die Eigenschaften des Carvestrens stehen dem Terpinen näher; der Kohlenwasserstoff, erhalten aus dem Fenchyldibromhydrat vom Schmelp. 49°—51°, gibt beim Addieren von 2 HBr ein Dibromhydrat mit derselben Schmelztemperatur 56,5°—59° und demselben kristallographischen Habitus wie die Verbindung in der Thuylreihe. Auf die entstehende Frage, warum die Eigenschaften der Metacymolderivate, d. h. der Carvestrenderivate den Paracymolderivaten — dem Terpinen — so nahe stehen, sind unsere weiteren Untersuchungen gerichtet.

Dorpat, 6. Dezember 1907.

Bericht des internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1908.

Seit der Aufstellung unseres Berichtes für 1907 sind einige wichtige Bestimmungen von Atomgewichten veröffentlicht worden. Diese sind kurz folgende:

Stickstoff. Richards und Forbes[1]) haben von neuem das Verhältnis $Ag : NO_3$ im Silbernitrat bestimmt. Nach Anbringung aller Korrektionen ist das gefundene Verhältnis $Ag : NO_3$ gleich 100 : 57,479. Hieraus folgt für Ag = 107,930, N = 14,037; aus der Annahme N = 14,008 folgt umgekehrt Ag = 107,880. Das heißt, das bisher dem Silber zugeschriebene höhere Atomgewicht des Silbers widerspricht dem niedrigeren

[1]) Journ. Am. Ch. Soc. 29, 808 u. Ztschr. f. anorg. Ch. 55, 34.

Atomgewicht des Stickstoffs, das sich aus mehreren neueren Arbeiten ergeben hat.

Schwefel. Richards und Jones[1]) haben das Verhältnis $Ag_2SO_4 : Ag_2Cl_2$ gemessen. Aus diesem folgt für Ag = 107,930 S = 32,113, d. h. ein viel höherer Wert, als der gewöhnlich angenommene. Wird Ag = 107,880 gesetzt, so folgt S = 32,069, nahe dem in unseren früheren Tafeln gegebenen Werte. Eine weitere Prüfung dieser Konstanten ist sehr wünschenswert, da sie auf die Werte vieler anderen Atomgewichte, insbesondere der seltenen Erdmetalle Einfluß hat.

Kalium. Aus den Verhältnissen Ag:KCl und AgCl:KCl finden Richards und Stähler[2]) K = 39,114, falls Ag = 107,930 und Cl = 35,475 angenommen wird. Aus den entsprechenden Verhältnissen der Bromide finden Richards und Mueller[3]) (falls Br = 79,953 gesetzt wird) K = 39,1143 und 39,1135. Das Gesamtergebnis ist K = 39,114, d. h. diese Konstante erscheint deutlich niedriger.

Mangan. Die Neubestimmungen von Baxter und Hines[4]) sind durch Analyse des Chlorids und Bromids gewonnen worden. Der Mittelwert ihrer sehr übereinstimmenden Messungen ist, falls Ag = 107,930 gesetzt wird, Mn = 54,957.

Kobalt. Neue Analysen des Chlorids ergaben Baxter und Coffin[5]) Co = 58,997, oder 59,00 mit genügender Annäherung. Hierdurch werden die früheren Messungen von Baxter bestätigt.

Indium. Mathers[6]) fand durch Analysen des Chlorids In = 114,88, des Bromids 114,86. Der Autor empfiehlt die Benutzung des abgerundeten Wertes 114,9, falls Ag = 107,93, Cl = 35,473 und Br = 79,953 gesetzt wird.

Tellur. Aus 12 übereinstimmenden Umwandlungen des basischen Nitrats $2TeO_2.HNO_3$ zu $2TeO_2$ fand Norris[7]) das

[1]) Journ. Am. Ch. Soc. 29, 826 u. Ztschr. f. anorg. Ch. 55, 72.
[2]) Journ. Am. Ch. Soc. 29, 623 u. Ber. 39, 3611.
[3]) Journ. Am. Ch. Soc. 29, 639 u. Ztschr. f. anorg. Ch. 53, 423.
[4]) Journ. Am. Ch. Soc. 28, 1560; Ztschr. f. anorg. Ch. 51, 202.
[5]) Journ. Am. Ch. Soc. 28, 1540; Ztschr. f. anorg. Ch. 51, 171.
[6]) Journ. Am. Ch. Soc. 29, 485; Ber. 40, 1220.
[7]) Journ. Am. Ch. Soc. 28, 1675.

Atomgewicht Te = 127,48 für N = 14,01. Für 14,04 wird Te = 127,64, was mit anderen neuen Bestimmungen besser übereinkommt. Die Ursache des Unterschiedes ist nicht ersichtlich.

Neodym. Holmberg[1]) hat das Atomgewicht dieses Elements durch die Umwandlung des Oxyds in das Sulfat von neuem bestimmt. Für S = 32,06 folgt im Mittel Nd = 144,08. Dies ist um 0,48 höher, als der letzte Wert unserer Tafel.

Dysprosium. In zwei Reihen von Bestimmungen, welche die Umwandlung des Sulfats mit 8 H_2O zu Oxyd durch Glühen betrafen, haben Urbain und Demenitroux[2]) für das Atomgewicht Werte zwischen 162,29 und 162,75, Mittel Dy = 162,53 gefunden.

Radium. An reichlicherem und reinerem Material hat Frau Curie[3]) neue Bestimmungen des Atomgewichts gemacht, und für Ag = 107,8 und Cl = 35,4 Ra = 226,18 gefunden. Für Ag = 107,93 und Cl = 35,45 folgt Ra = 226,45, etwas mehr als eine Einheit höher, als der frühere Wert.

Aus den hier gegebenen Daten, sowie denen der früheren Berichte ergibt sich die Notwendigkeit einer gründlichen Umrechnung der ganzen Tafel. Die bisherigen Werte für K und Na sind zu hoch, die für Cl und S zu niedrig, und von diesen Konstanten hängen viele andere ab. Sie hängen ihrerseits wieder vom Atomgewicht des Silbers ab, welches wahrscheinlich, wenn auch nicht sicher, gegen 107,88 beträgt. Es ist wohlbekannt, daß wichtige Arbeiten über diese fundamentale Konstante sich bald ihrem Abschluß nähern werden, und zwar in verschiedenen Laboratorien, dem von Richards, von W. A. Noyes und wahrscheinlich auch anderer Forscher. Nach wenigen Monaten wird es dann möglich sein, eine gründliche und befriedigende Neuberechnung der Tafel vorzunehmen, was im gegenwärtigen Augenblicke noch nicht ausführbar erscheint. Allerdings enthält die gegenwärtige Tafel Widersprüche, doch

---

[1]) Ztschr. f. anorg. Ch. 53, 83.
[2]) Compt. rend. 143, 598.
[3]) Compt. rend. 145, 422.

sind diese klein und sind ein Ausdruck der Widersprüche in den Messungen, die wir benutzen mußten. In unserem nächsten Bericht hoffen wir eine vollständig umgerechnete Tafel geben zu können; inzwischen erschien es uns am besten, den Abschluß der Arbeiten abzuwarten, von denen wir wissen, daß sie im Gange sind, und die Tafel im wesentlichen unverändert zu lassen. Eine konservative Behandlung der Angelegenheit erschien uns sicherer, als eine überhastete, und die Verschiebung auf das nächste Jahr wird keinen Schaden bringen. Nur eine Abweichung sei gestattet. Dysprosium kann mit dem Atomgewicht 162,5 nunmehr der Liste der chemischen Elemente angeschlossen werden, und wir empfehlen seine Aufnahme in die Tafel.

Mit tiefstem Schmerz verzeichnen wir das Hinscheiden unseres ausgezeichneten Kollegen, Professor Moissan, der uns im Februar durch den Tod entrissen wurde. Die Pariser Chemische Gesellschaft hat zu seinem Nachfolger in unserer Kommission Herrn G. Urbain bestimmt.

(gez.) F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe, G. Urbain.

Nachschrift. Soeben veröffentlicht G. Urbain in Comptes Rendus die Spaltung des bisherigen Ytterbiums in ein neues Element, Lutetium, und ein anderes, das den Namen Ytterbium beibehalten soll. Brieflich teilt er außerdem mit, daß das Atomgewicht des Thuliums sicher falsch ist. Da es zu spät ist, einen Beschluß der Kommission hierüber herbeizuführen, begnüge ich mich mit diesem Hinweis.

W. Ostwald.

1907.

Internationale Atomgewichte.

Ag	Silber	107,93	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,05
Ar	Argon	39,9	Nb	Niobium	94
As	Arsen	75,0	Nd	Neodymium	143,6
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,7
Ba	Baryum	137,4	O	Sauerstoff	16,00
Be	Beryllium	9,1	Os	Osmium	191
Bi	Wismut	208,0	P	Phosphor	31,0
Br	Brom	79,96	Pb	Blei	206,9
C	Kohlenstoff	12,00	Pd	Palladium	106,5
Ca	Calcium	40,1	Pr	Praseodymium	140,5
Cd	Cadmium	112,4	Pt	Platin	194,8
Ce	Cerium	140,25	Ra	Radium	225
Cl	Chlor	35,45	Rb	Rubidium	85,5
Co	Kobalt	59,0	Rh	Rhodium	103,0
Cr	Chrom	52,1	Ru	Ruthenium	101,7
Cs	Caesium	132,9	S	Schwefel	32,06
Cu	Kupfer	63,6	Sb	Antimon	120,2
Dy	Dysprosium	162,5	Sc	Scandium	44,1
Er	Erbium	166	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152	Si	Silicium	28,4
F	Fluor	19,0	Sm	Samarium	150,3
Fe	Eisen	55,9	Sn	Zinn	119,0
Ga	Gallium	70	Sr	Strontium	87,6
Gd	Gadolinium	156	Ta	Tantal	181
Ge	Germanium	72,5	Tb	Terbium	159,0
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,6
He	Helium	4,0	Th	Thor	232,5
Hg	Quecksilber	200,0	Ti	Titan	48,1
In	Indium	115	Tl	Thallium	204,1
Ir	Iridium	193,0	Tu	Thulium (?)	171
J	Jod	126,97	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,15	V	Vanadium	51,2
Kr	Krypton	81,8	W	Wolfram	184
La	Lanthan	138,9	X	Xenon	128
Li	Lithium	7,03	Y	Yttrium	89,0
Mg	Magnesium	24,36	Yb	Ytterbium (?)	173,0
Mn	Mangan	55,0	Zn	Zink	65,4
Mo	Molybdän	96,0	Zr	Zirkonium	90,6

Über die Konstitution des Anthranils;

von

Gustav Heller.

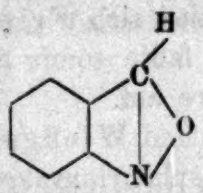
Zusammenfassende Darstellung.

Fünfte experimentelle[1]) Abhandlung.

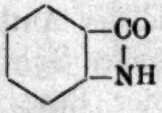
(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann in Leipzig.)

Im Jahre 1882 gelang es Friedländer und Henriques[2]), bei der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds als Zwischenstufe des eigentlichen Reduktionsprodukts, des o-Aminobenzaldehyds, eine Verbindung zu isolieren, welche sich vom Nitroaldehyd durch den Mindergehalt von zwei Sauerstoffatomen unterscheidet. Diese Substanz, Anthranil genannt, ist ein farbloses Öl, welches auch in der Kältemischung nicht erstarrt, schwach basisch ist, sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt, nach Benzaldehyd und zugleich nach Pflanzenbasen riecht und als charakteristischstes Derivat eine Molekularverbindung mit Quecksilberchlorid im Verhältnis 1:1 bildet.

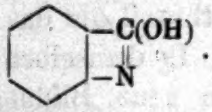
Für die Konstitution dieser Verbindung kommen von vornherein folgende Symbole in Betracht, von denen jedoch das dritte ausscheidet, da dieses Alkalilöslichkeit des Anthranils bedingen sollte, welche dasselbe indessen nicht besitzt.



I.



II.



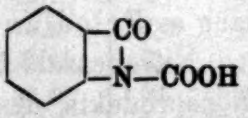
III.

[1]) Frühere Abhandlungen Ann. Chem. **324**, 134; Ber. **36**, 2762, 4178; dies. Journ. [2] **70**, 516.

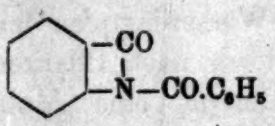
[2]) Ber. **15**, 2105.

Um eine Auswahl zwischen den beiden anderen Formeln treffen zu können, war zunächst nicht viel experimentelles Material vorhanden; indes ließ der Umstand, daß die Base durch kochendes Alkali zur Anthranilsäure aufgespalten wurde, Friedländer vermuten, daß dieselbe nach Formel II zusammengesetzt sei. Mit dieser Auffassung war auch die bald darauf[1]) gefundene leichte Überführbarkeit in o-Aminobenzaldehyd durch Reduktion sehr wohl vereinbar.

Im folgenden Jahre nahm Friedländer in Gemeinschaft mit Wleügel[2]) die Untersuchung des Anthranils wieder auf, und sie beobachteten, daß dasselbe durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureester in Anthranilcarbonsäure übergeführt werden kann. Diese Verbindung, welcher die Forscher die Formel



zuerteilten, ist indessen nichts anderes als Isatosäure, welche zuerst von Kolbe durch Oxydation des Isatins erhalten wurde. Sie zeigten ferner, daß Anthranil mit Benzoylchlorid reagiert, wobei sich Benzoylanthranil bildet, dem die Formel



zugeschrieben wurde. Diese Substanz wird durch verdünnte Alkalien in der Wärme leicht zur Benzoylanthranilsäure aufgespalten und letztere wieder durch Kondensationsmittel in Benzoylanthranil zurückverwandelt. Aus dieser Beobachtung ergibt sich, daß das Anthranil bei der Reaktion wie eine Imidoverbindung reagiert, und infolgedessen entschied sich Friedländer endgültig für die Formel II und er faßte somit das Anthranil als das Anhydrid der Anthranilsäure auf.

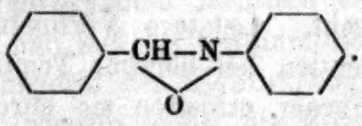
In demselben Jahre fanden Schillinger und Wleügel[3]) eine neue Bildungsweise der Base. o-Nitrophenyloxyakrylsäure geht durch Kochen mit Wasser in Anthranil über, wobei sich nebenher Anthroxanaldehyd bildet. Diese Reaktion

---

[1]) Ber. 15, 2575. [2]) Daselbst 16, 2222.
[3]) Daselbst 16, 2222.

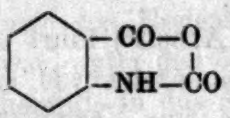
erscheint bei ihrer Kompliziertheit nicht geeignet, Licht auf die Konstitution des Anthranils zu werfen.

Die Untersuchungen über die Verbindung ruhten jetzt längere Zeit, bis im Jahre 1894 Eug. Bamberger[1]) beobachtete, daß Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt ein Kondensationsprodukt bildet, welches leicht entsteht, aber auch wieder leicht gespalten wird, und dem er folgende Formel zuschreibt:



Diese Tatsache bestimmte Friedländer in Gemeinschaft mit Schreiber[2]) 1895, seine Untersuchung über das Anthranil wieder aufzunehmen und er kommt jetzt zu der Ansicht, daß die Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds in der Weise verlaufe, daß sich die Nitrogruppe zunächst zur Hydroxylaminverbindung reduziere und dann Wasser abgespalten werde. Hier liege nun derselbe Fall vor wie bei der vorhin erwähnten Bambergerschen Verbindung; Hydroxylamin und Aldehydgruppe kondensieren sich miteinander, und das Anthranil müsse demnach auch in derselben Weise konstituiert sein, also die Formel I besitzen. Für diesen Umstand spricht auch scheinbar die Tatsache, daß sich der Übergang von Anthranilsäure zum Anthranil durch das Experiment nicht verwirklichen läßt. Aus diesen Gründen kommt Friedländer jetzt zu der Ansicht, daß das Anthranil nicht das Anhydrid der Anthranilsäure, sondern des o-Hydroxylaminobenzaldehyds sei und die Formel I besitze.

Im Jahre 1899 äußerte sich Ernst Erdmann[3]) über die Konstitution der Verbindung gelegentlich seiner Arbeit über Isatosäure, in welcher er die wahre Formel



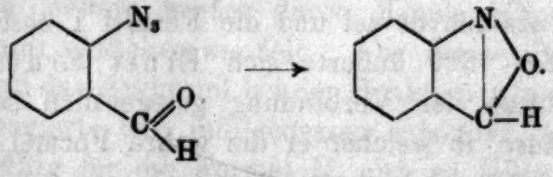
der Substanz beweist, welche, wie oben erwähnt, auch aus Anthranil erhalten werden kann. Er wägt die Gründe für und gegen die beiden Symbole ab und kommt zu der Ansicht,

[1]) Ber. 27, 1556. [2]) Daselbst 28, 1383.
[3]) Daselbst 32, 2162.

daß die Carbonimidformel II immer noch am besten den vorliegenden Tatsachen entspreche.

Das Interesse der Chemiker für die eigenartige Verbindung war jetzt erwacht. Im Jahre 1901 nahmen Buhlmann und Einhorn[1]) das Studium des Anthranils auf. Sie erhielten durch Einwirkung von Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur ein Additionsprodukt beider Substanzen in molekularen Verhältnissen, welches durch Reduktion leicht in o-Amidobenzaldoxim übergeht. Letztere Verbindung entsteht auch, wenn man die Agentien bei höherer Temperatur aufeinander reagieren läßt. Ferner erhielten sie durch Wechselwirkung von Anthranil und Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung gleichfalls ein Additionsprodukt, welches beim Erhitzen mit Eisessig oder bei der Destillation in o-Amidobenzaldehydphenylhydrazon übergeht; ebenso mit Hydrazin. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfallen die Substanzen wieder in die Komponenten. Eine bestimmte Formulierung dieser Verbindungen konnten sie nicht vornehmen, denn je nachdem man dem Anthranil das eine oder andere Symbol zuerteilt, lassen sich verschiedene Formeln für die Verbindung konstruieren.

Gleichzeitig begann auch E. Bamberger[2]) in Gemeinschaft mit Ed. Demuth seine eingehenden Untersuchungen des Anthranils. Er wurde dazu durch eine neue Synthese veranlaßt. Erhitzte er Triazidobenzaldehyd mit Wasser oder destillierte denselben, so entstand Anthranil. Diese Reaktion formulierte er in folgender Weise:



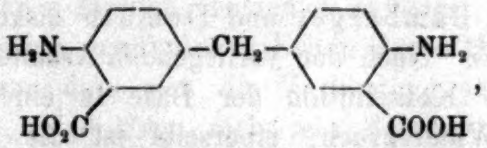
In einer späteren Arbeit[3]) führt er dann aus, daß auch das Oxim des o-Azidobenzaldehyds sich in analoger Weise umwandeln läßt, wobei eine Verbindung entsteht, welche er als N-Oxyindazol bezeichnet und als eigentliches Oxim des Anthranils, unter der Voraussetzung, daß letzterem das Symbol I zukommt, ansieht.

---

[1]) Ber. 34, 3788. [2]) Daselbst 34, 3874.
[3]) Daselbst 34, 4016.

Zur selben Zeit mit Einhorn hatte Bamberger[1]) auch die Oximierung des Anthranils studiert und dabei, unter gleichzeitiger Präzisierung der Versuchsbedingungen, dasselbe Additionsprodukt neben anderen Substanzen erhalten wie jener. Aber er war in der Interpretation der Verbindung erfolgreicher, denn als er o-Nitrobenzaldoxim unter den Bedingungen reduzierte, welche zur Hydroxylaminverbindung führen, erhielt er eine Substanz, welche sich mit dem Additionsprodukt von Anthranil und Hydroxylamin identisch erwies. Durch diese Beobachtung war nun auf das bestimmteste bewiesen, daß das Anthranil das Anhydrid des Hydroxylaminobenzaldehyds ist, und Bamberger zögerte nicht, die Formulierung I für die Base anzunehmen.

So lagen die Verhältnisse, als G. Heller und G. Fießelmann[2]) die Beobachtung machten, daß die aus Anthranilsäure und Formaldehyd darstellbare Diamidodiphenylmethandicarbonsäure,



bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridinlösung eine Verbindung bildet, welche als Analogon des Benzoylanthranils angesehen werden mußte. Die Substanz kristallisiert leicht und addiert beim Erhitzen mit Natronlauge 2 Mol. Wasser unter Bildung von Dibenzoyldiamidodiphenylmethandicarbonsäure, welche auch durch Benzoylieren in alkalischer Lösung erhalten wird. Die wasserärmere Verbindung läßt sich umgekehrt aus dieser Säure durch Kondensationsmittel, speziell konz. Schwefelsäure erhalten. Es fand sich dann, daß Benzoylanthranilsäure, welche schon von A. Angeli und Fr. Angelico[3]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Benzoylanthranil übergeführt war, unter den obigen Bedingungen durch konz. Schwefelsäure ebenfalls in das Anhydrid verwandelt wird.

Es war nun zunächst die Frage zu beantworten, wie Anthranilsäure selbst sich gegen Benzoylchlorid verhält, wobei

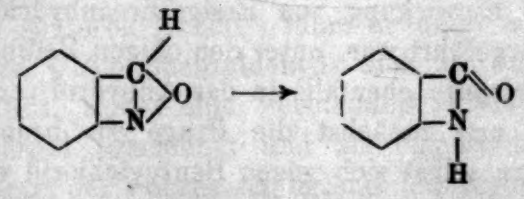
[1]) Ber. 34, 4027.
[2]) Ann. Chem. 324, 133.
[3]) Gazz. chim. ital. 30, II, 268.

nach den früheren Angaben immer nur Benzoylanthranilsäure erhalten worden war. In der Tat entsteht beim Benzoylieren in Pyridinlösung in der Kälte direkt Benzoylanthranil und nur bei unvorsichtiger Aufarbeitung der Reaktionsmasse wird Benzoylanthranilsäure erhalten.

Die Leichtigkeit, mit welcher Anthranilsäure sowie Diamidodiphenylmethandicarbonsäure unter obigen Bedingungen in Benzoylanthranil bzw. Dibenzoyldianthranilmethan übergeführt werden, ist bemerkenswert. Anthranilsäure und Benzoylanthranilsäure werden von Pyridin allein weder in der Kälte, noch auch bei 100° zu Anthranil bzw. Benzoylanthranil kondensiert. Benzoylierung und Ringschließung verlaufen demnach gleichzeitig; offenbar führt der Eintritt des Benzoyls in die Anthranilsäure zu einer Annäherung des Carboxyls an die Imidogruppe, wodurch die Ringschließung begünstigt wird.[1])

Die Reaktion liefert nun einen wertvollen Beitrag bezüglich der in den Arbeiten von Buhlmann und Einhorn, sowie von Eug. Bamberger und Demuth diskutierten Formel des Anthranils. Nach den vorliegenden Arbeiten befinden wir uns über die Konstitution der Base in einem anscheinend unlösbaren Widerspruch; einerseits ist die Beziehung zur Anthranilsäure durch den vorhergehenden Versuch in bestimmtester Weise nachgewiesen, woraus sich die Formel II ergibt, andererseits ist die Verbindung das Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehyds und soll als solches das Symbol I haben.

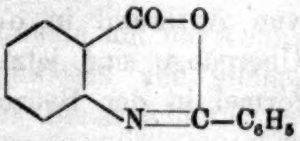
Von diesem Symbol läßt sich das Benzoylanthranil nicht ableiten. Da aber seine Bildung nach der bisherigen Darstellung aus Anthranil bei erhöhter Temperatur stattfindet, so kann man mit Hilfe einer Umlagerung, wobei der Wasserstoff an den Stickstoff



wandert und dann mit Benzoylchlorid in Reaktion tritt, den

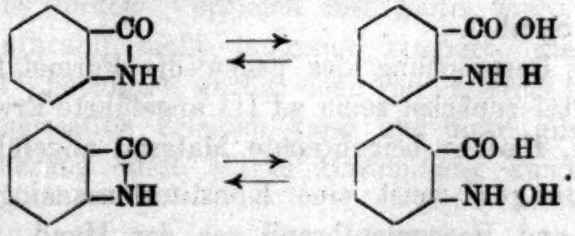
[1]) Vgl. G. Heller, Ann. Chem. 332, 286 u. f.

Vorgang zur Not erklären. Ferner hat A. Angeli[1]) für das Benzoylanthranil die Formel



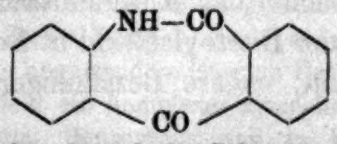
aufgestellt, die ihm wahrscheinlicher zu sein scheint.[2]) Indessen wird durch die Überführbarkeit der Anthranilsäure in Benzoylanthranil die Gültigkeit dieses Symbols ganz unwahrscheinlich und ist auch durch nichts begründet. Es erscheint hier vielmehr das Anthranil in seiner Eigenschaft als Anhydrid der Anthranilsäure. Wie das Anthranil durch verdünnte Alkalien beim Erhitzen in die Säure verwandelt wird, so läßt sich diese auch durch Benzoylieren in das Benzoylderivat des Anthranils zurückverwandeln.

Aber die Verbindung besitzt eine Zwitternatur. Sie hat auch Aldehydcharakter und wird durch Eisenvitriol und Ammoniak leicht zu o-Amidobenzaldehyd reduziert, und zwar ist es nach den vorhin erwähnten Arbeiten der o-Hydroxylaminobenzaldehyd, von dem sich die Verbindung ableitet. Fragt man sich nun, wird denn nicht ein Symbol diesen beiden Charakteren gerecht, so ergibt sich, daß es das Symbol I nicht tut, denn mit Hilfe desselben läßt sich der Übergang in Anthranilsäure nicht leicht erklären. Dagegen ist die Carbonimidformel mit beiden Beziehungen sehr wohl vereinbar, wie sich aus dem folgenden Schema ergibt:



[1]) Gazz. chim. ital. 30, II, 270.

[2]) Auch die Formel



kommt nicht in Betracht, da sich die Substanz selbst bei 170° im Rohr durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht acetylieren läßt.

Je nachdem, wie sich Wasser addiert oder abspaltet, beobachten wir die wechselseitige Umwandlung von Anthranil in Anthranilsäure, von Anthranil in o-Hydroxylaminobenzaldehyd. Alle vier Übergänge sind jetzt bekannt; der rückläufige der ersten Formel in der Benzoylierung, die beiden letzten bei dem Oxim.

Gleichzeitig mit G. Heller publizierten R. Anschütz und O. Schmidt[1]) Beobachtungen über Anthranilsäure und Anthranil. Sie stellten fest, daß das Anthranil durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130°—150° in Acetanthranil übergeführt wird. Auch den Übergang der Anthranilsäure in Benzoylanthranil beobachteten sie; indessen ist aus den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen (Einwirkung der Agentien auf dem Wasserbade und darauffolgende Destillation unter vermindertem Druck) nicht ersichtlich, ob die Bildung des Benzoylanthranils nicht sekundärer Art ist, zumal da sie fanden, daß die Acetanthranilsäure bei der Destillation in Acetanthranil übergeht.

Theoretische Folgerungen ziehen sie in der Ausdehnung, wie G. Heller, nicht aus diesen Beobachtungen; sie halten indessen die Laktamformel des Acetanthranils für die richtige und kommen durch die Bestimmung der Molekularfraktion des Anthranils zu der Ansicht, daß dasselbe die Formel II habe.

Anfang des Jahres 1903 bringt dann Eug. Bamberger[2]) neues Material bei zur Stütze des Symbols I und er verbindet damit zugleich eine eingehende Kritik der Gründe für und wider das Symbol.

Unter Besprechung der gegen die Formel I erhobenen Einwände sei zunächst seine ad III angeführte Erwiderung auf das von G. Heller beigebrachte Material angeführt.

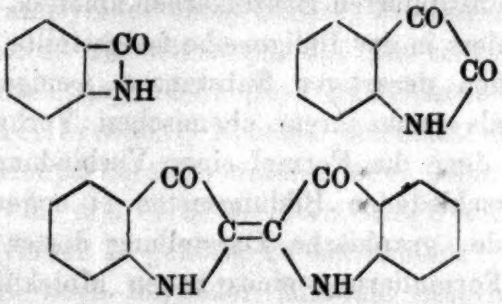
Bamberger weist eine Konstitutionsanalogie zwischen Anthranil und Benzoylanthranil von der Hand, weil es zur Acylierung des Anthranils höherer Temperatur bedarf, und er glaubt aus der Tatsache, daß Anthranilsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur von Benzoylchlorid in Benzoylanthranil übergeführt werden kann, engere Beziehungen der letzteren Ver-

---

[1]) Ber. 35, 3470.
[2]) Daselbst 36, 819.

bindung zur Anthranilsäure als zum Anthranil annehmen zu sollen.

G. Heller[1]) hat dann auf die Ähnlichkeit des Anthranils mit dem Isatin hingewiesen und infolgedessen geprüft, wie dieses sich gegenüber Benzoylchlorid verhält. Der Versuch ergab, daß dasselbe ebenso schwer reagiert, wie Anthranil, indem es in das N-Benzoylisatin übergeht. Ferner wurde das Verhalten des Indigos gegen Benzoylchlorid in Betracht gezogen. Eine Zusammenstellung der Formeln



ergibt die Ähnlichkeit der drei Verbindungen.

Auch hier erfolgt der Eintritt der Acylgruppe äußerst schwer, wobei zugleich eine Reduktion stattfindet, in welcher der primär gebildete Dibenzoylindigo in Dibenzoylindigweiß übergeht, welches dann noch zwei Benzoylgruppen aufnimmt.

Es ergibt sich hieraus, daß die schwere Reaktionsfähigkeit des Anthranils gegen Benzoylchlorid nicht auffallend ist, da sie sich bei ähnlich konstituierten Verbindungen wiederfindet.[2]) Aus diesem Vergleich mit Isatin folgt nun auch, daß das Anthranil nicht tautomer reagiert, wie dies von O. Schmidt[3]) behauptet wurde; denn von ersterem ist bekannt, daß es Isomerisation erleiden kann und diese gibt sich bei der Benzoylierung durch starke Harzbildung kund, während

---

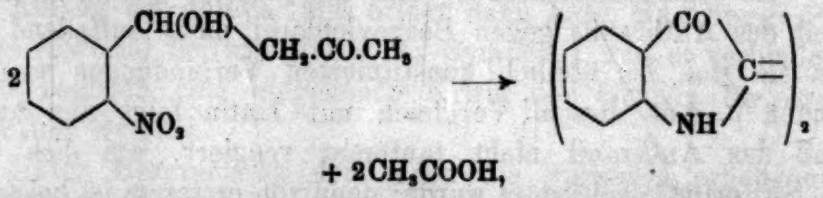
[1]) Ber. 36, 2762.

[2]) Vor kurzem hat Liebermann (Ber. 40, 2502) gezeigt, daß Isatin auch in Pyridinlösung unter 0° von einem großen Überschuß an Benzoylchlorid acyliert wird. Dieser Versuch wurde auf Anthranil übertragen, dabei aber nur 10 % der angewandten Base an Benzoylanthranil erhalten. In der Hauptsache entsteht ein komplexes amorphes Produkt, (mit 2,45 % Cl-Gehalt), welches zum Benzoylanthranil in keiner einfachen Beziehung steht.

[1]) Ber. 36, 2467.

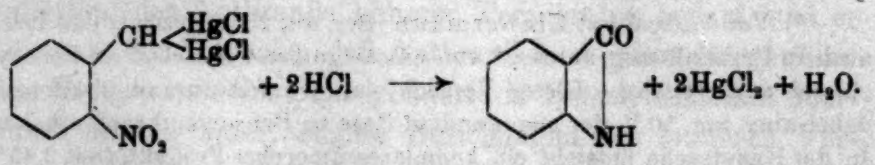
Anthranil unter denselben Bedingungen glatt und quantitativ mit Benzoylchlorid reagiert, wobei also von einer erzwungenen Reaktion, wie Hr. Bamberger sagt, nicht die Rede sein kann. Ferner lassen sich alle Umsetzungen der Base vom Symbol II ungezwungen ableiten.

Bezüglich der übrigen Punkte der Argumentation Bambergers ist darauf hinzuweisen, daß es prinzipiell nicht zulässig ist, aus den Bildungsweisen des Anthranils seine Formel herzuleiten. Es ist eine namentlich für Ringsysteme, welche sich von o-disubstituierten Benzolkernen ableiten, in zahlreichen Fällen, besonders in der Indigoreihe festgestellte Tatsache, daß die Konstitution derartiger Substanzen weniger nach ihrer Entstehung, als nach ihrem chemischen Verhalten beurteilt werden muß; denn die Formel einer Verbindung ist nicht die mit ihren verschiedenen Bildungsarten in engem Zusammenhange stehende, graphische Darstellung dieser Herleitungen, sondern die Formulierung eines neuen Moleküls, welche die Eigenschaften desselben am besten ausdrückt. Bei der Bildung stabiler Moleküle pflegen bekanntlich manchmal die auffallendsten Umlagerungen einzutreten. So z. B. bei der Bildung von Indigo aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon oder bei der Umlagerung von N-Oxyisatin in Anthroxansäure.[1]) Erstere Umsetzung, welche nach dem Schema verläuft,



$$+ 2\,CH_3COOH,$$

hat eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit der kürzlich von Reißert[2]) angegebenen Bildungsweise des Anthranils aus o-Nitrobenzaldimerkurichlorid, welche in folgender Weise zu interpretieren ist:



[1]) G. Heller, Ber. 39, 2345.
[2]) Daselbst 40, 4214.

Beide Reaktionen verlaufen bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch unter etwas anderen Bedingungen, und in beiden Fällen findet dieselbe Wanderung von Sauerstoff und Wasserstoff statt.

Was nun die Bambergerschen Argumente[1]) im speziellen betrifft, so weist er im ersten Abschnitt darauf hin, daß das Additionsprodukt von Anthranil und Hydroxylamin von ihm mit Sicherheit als Hydroxylaminobenzaldoxim erkannt worden sei, und daß somit die nach Buhlmann und Einhorn[2]) dem anderen Anthranilsymbol entsprechende Formel zurückzuweisen sei. Es ist hierzu zu bemerken, daß die von diesen Herren angestellte Überlegung nicht ganz ausreichend ist, denn in dem obigen Hellerschen[3]) Schema erscheint der latente basische und Aldehydcharakter vollkommen, sogar noch besser, als im Symbole I, und es ist die Bambergersche Oximformel auch als zu Symbol II gehörig zu betrachten.

Hier möge noch folgender Einwand besprochen werden. Man kann sagen, es sei bisher noch nicht beobachtet worden, daß bei Lactamen Hydroxyl an die Imidogruppe trete, vielmehr erfolge die Aufspaltung unter Bildung von Amidocarbonsäuren. Wenn wir von den Lactamen der Fettreihe, dem Pyrrolidon und Piperidon, absehen, da die Einwirkung des Hydroxylamins und anderer in Betracht kommender Agentien hier nicht studiert ist, kommen von bicyclischen Verbindungen allenfalls das Carbostyril, hauptsächlich aber Oxindol, Isatin und Dioxindol in Frage. Hier sind nun die Spannungsverhältnisse der Ringsysteme von maßgebender Bedeutung. Während das Lactim der o-Amidozimtsäure gegen alle spaltenden Agentien außerordentlich beständig ist, wird Oxindol von Barytwasser bei 140°, Isatin dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur von Alkali unter Bildung von Amidosäuren gespalten, während Dioxindol in der Mitte zwischen den zuletzt genannten Verbindungen steht. Dagegen sind die Verbindungen gegen andere Agentien sehr resistent. Über das Verhalten des Oxindols liegen nur einige Beobachtungen vor. Beim Isatin reagiert Phenylhydrazin und Hydroxylamin in

---

[1]) Ber. 36, 819. [2]) Daselbst 34, 3788.
[3]) S. 151. Letzte Zeile.

normaler Weise, aber mit der entfernter liegenden β-Ketongruppe, und vom Dioxindol hat G. Heller[1]) gezeigt, daß die α-Ketogruppe ebenfalls nicht reagiert und Umsetzung erst eintritt, wenn der Luftsauerstoff Isatin regeneriert hat. Auch der Wasserstoff vermag das Isatin nur bis zur Bildung des Oxindols zu attackieren, während Anthranil dadurch leicht aufgespalten wird. Man muß demnach in der großen Spannung des viergliederigen Ringes die Ursache der leichten Aufspaltung und der Additionsfähigkeit für die verschiedensten Atomgruppen sehen. Daß dann ebenso wie H_2 und CO_2 auch die Hydroxylgruppe an die aufklappende Imidogruppe treten kann, wird nicht mehr befremdlich erscheinen, nachdem bekannt geworden ist, daß Sulfomonopersäure die Bildung der Hydroxylamingruppe hervorrufen kann.

Auch die Tatsache, daß Anthranilsäure sich nicht in Anthranil verwandeln läßt, kann nicht auffallen, da wir sehen, daß der Bildungsmechanismus viergliederiger Ringe von besonderen Schwingungserscheinungen abhängt, die unter Umständen sehr leicht zum Ringschluß führen, aber nicht immer auf anderem Wege hervorgerufen werden können. So entsteht zwar nach Einhorn[2]) aus Nitrophenyl-β-brompropionsäure durch Soda sehr leicht das Lacton der Nitrophenylmilchsäure, läßt sich aber nicht aus der Säure darstellen.

Absatz II der Bambergerschen Argumentation betrifft die Verkettung zwischen Hydroxylamin- und Aldehydgruppe, welche stets in anderen Fällen zu Verbindungen mit der Gruppe

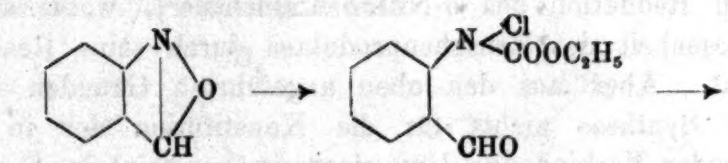
führt. Diese Verflechtung entspricht indessen nicht dem Verhalten des Anthranils, da dasselbe durch Erhitzen mit Säuren den Ring nicht aufspaltet, so daß das Carbonimidsymbol mit demselben Recht als Anhydridform des o-Hydroxylaminobenzaldehyds erscheint. Man beachte auch den Widerspruch, den die Bambergersche Auffassung in sich trägt. Er sagt einerseits, daß man von einem solchen cyclischen Ringsystem größere Beständigkeit erwarten kann, und nimmt andererseits

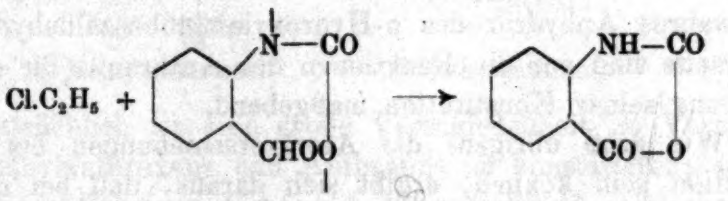
[1]) Ber. 37, 948. [2]) Daselbst 16, 2209.

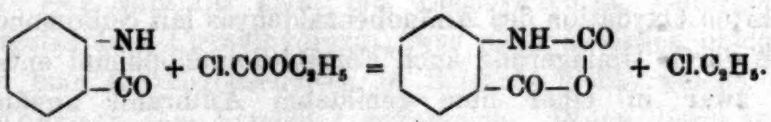
bei allen Reaktionen die primäre Aufspaltung des Anthranils an.

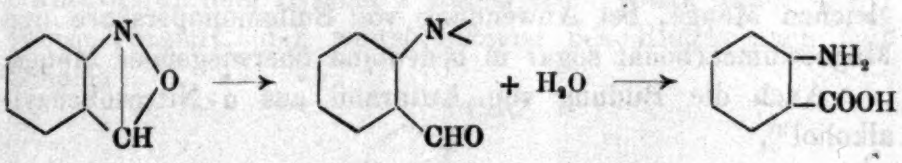
Bezüglich der an dritter Stelle noch erörterten Bildung der Isatosäure aus Anthranil ist zu bemerken, daß die verhältnismäßig recht komplizierte Umsetzung, welche nach Bamberger bei dieser Reaktion stattfindet, doch wohl einigermaßen gegen seine Formel spricht.

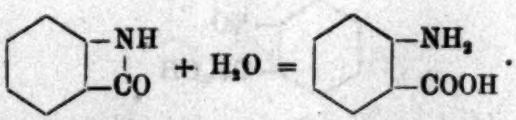
Der gleiche Grund gilt auch unter IV gegen die Aufspaltung des Anthranils zur Anthranilsäure nach dem Schema von Bamberger. Eine Gegenüberstellung der Erklärung beider Umsetzungen nach Bamberger und unter Zugrundelegung des Symboles II ergibt die Unwahrscheinlichkeit seiner Erklärung.











Punkt V betrifft die refraktometrische Untersuchung des Anthranils von R. Anschütz und O. Schmidt[1]) einerseits und J. W. Brühl[2]) andererseits. Die Tatsache, daß die

[1]) Ber. 36, 824, 2465; Z. f. physikal. Ch. 58, 539.
[2]) Ber. 36, 3637, 4294; Z. f. physikal. Ch. 59, 507.

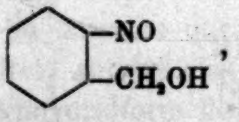
beiden Parteien die erhaltenen Zahlen in verschiedener Weise interpretieren, ergibt, daß diese Untersuchungsmethode für den vorliegenden Fall nicht ausschlaggebend sein kann.

Betrachten wir nunmehr die Gründe, welche nach Bamberger von zwingender Beweiskraft für die Richtigkeit der Formel I sind und das andere Symbol ausschließen.

An erster Stelle weist er auf die enge Beziehung des Oxims des o-Hydroxylaminobenzaldehyds zum Anthranil hin, wodurch dieses als Anhydrid jenes Aldehydes erscheine. Dieser Zusammenhang ist von Bamberger in jüngster Zeit in sehr eleganter Weise experimentell bewiesen worden, einerseits durch Überführung des o-Aminobenzaldehyds durch die Hydroxylaminverbindung hindurch in das Anthranil[1]), andererseits durch Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds[2]), wobei sich die Anwesenheit des Zwischenproduktes durch seine Reaktionen verrät. Aber aus den oben angeführten Gründen beweist diese Synthese nichts für die Konstitution der in Frage stehenden Verbindung; denn einerseits erscheint das Symbol II als wahres Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehyds, andererseits sind nur die Reaktionen des Anthranils für die Beurteilung seiner Konstitution maßgebend.

Wie groß übrigens die Atomverschiebungen bei dieser Reaktion sein können, ergibt sich daraus, daß bei der angeführten Oxydation des Aminobenzaldehyds mit Sulfomonopersäure durch Umlagerung auch Formyl-o-amidophenol entsteht und zwar in einer dem gebildeten Anthranil annähernd gleichen Menge, bei Anwendung von Sulfomonopersäure und Magnesiumcarbonat sogar in bedeutend überwiegender Menge.

Auch die Bildung von Anthranil aus o-Nitrosobenzylalkohol[3]),



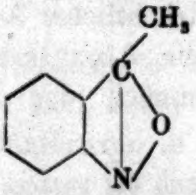
welche beim Kochen mit Wasser in einer Ausbeute von 40 % erfolgt, beweist nichts; im Gegenteil sollte man für das Symbol I eine höhere Ausbeute erwarten

---

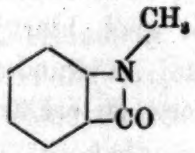
[1]) Ber. 36, 831. [2]) Daselbst 36, 3653.
[3]) Daselbst 36, 839.

Dieselbe Betrachtung gilt für den V. Absatz.

Punkt II erscheint wichtiger; er betrifft die Reduktion des o-Nitroacetophenons.[1]) Dieselbe verläuft ganz analog der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds, und liefert eine Verbindung, welche in ihren Eigenschaften manche Ähnlichkeiten mit Anthranil zeigt. Dies trifft aber nur bezüglich des Geruches zu, sowie einiger Eigenschaften, die den meisten Basen gemeinsam sind. Es scheint das aber der hauptsächlichste Grund zu sein, welcher Bamberger zur Verteidigung der Friedländer-Schreiberschen Anthranilformel bestimmt hat. Das Reduktionsprodukt, von Bamberger Methylanthranil genannt, muß in Anlehnung an die Literatur Methylanthroxan heißen, im Gegensatz zum eigentlichen N-Methylanthranil, das bisher nicht isoliert werden konnte.

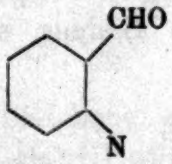


Methylanthroxan



N-Methylanthranil.

Tatsächlich ist eine große Verschiedenheit im Verhalten des Methylanthroxans und Anthranils zu konstatieren; so reagiert jene Substanz nicht mit Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester und Phenylhydrazin, was nicht natürlich erscheint, wenn man die Eigenschaften in Betracht zieht, welche nach Bamberger dem Symbol I zukommen. Wenn dieses in der Weise reagiert, daß zuerst Öffnung des Ringes nach dem Schema



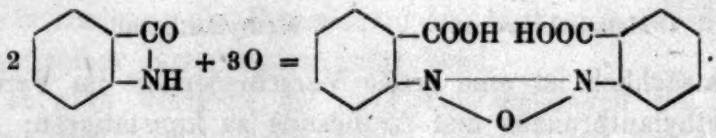
erfolgt, so ist nicht einzusehen, weshalb es beim Methylhomologen nicht geschehen sollte. Dagegen wird das verschiedene Verhalten mit Symbol II natürlich sofort erklärt.

---

[1]) R. Camps, Arch. Pharm. 240, 423; E. Bamberger, Ber. 36, 1611.

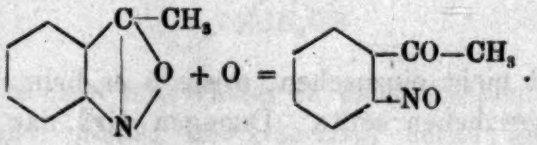
Der direkte Beweis nun für die Strukturverschiedenheit von Anthranil und Methylanthroxan wird durch das völlig anders geartete Verhalten der beiden Substanzen gegen saure Bichromatlösung gebracht, wie im experimentellen Teil gezeigt wird. Die Oxydation des Anthranils erfolgt gegen 75° und führt zu einer Substanz, welche sich als o-Azoxybenzoesäure hat identifizieren lassen. Die Reaktion ist nicht so sehr auffällig, wie es zunächst erscheint, da Azoxyverbindungen bei der Oxydation sowohl von Amidoverbindungen[1]), wie Hydrazokörpern[2]), als auch schließlich von Hydroxylaminverbindungen erhalten worden sind.[3])

Bamberger[4]) hat ferner gezeigt, daß bei der Oxydation des o-Aminobenzaldehyds mit Sulfomonopersäure und Magnesiumcarbonat o-Azoxybenzoesäure in geringer Menge entsteht; da gleichzeitig auch Anthranil in beträchtlicher Ausbeute sich bildet, so ist auch hier jedenfalls die Azoxyverbindung aus dem Anthranil entstanden und demnach der Vorgang in folgender Weise zu erklären:



Zur näheren Charakterisierung wurde die Säure mittels Dimethylsulfat in den Ester verwandelt, welcher im Gegensatz zur Literaturangabe farblos ist.

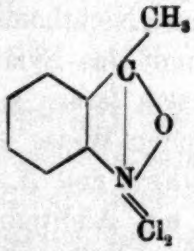
Beim Methylanthroxan dagegen verläuft zunächst die Oxydation bei viel niedrigerer Temperatur und führt zu einer Nitrosoverbindung, deren Bildung sich in folgender Weise ungezwungen ergibt:



[1]) Ber. 18, 1420. [2]) Daselbst 6, 557.
[3]) Daselbst 33, 119.
[4]) Daselbst 36, 2048.

Die Substanz zeigte die charakteristische grüne Lösungsfarbe der Nitrosoverbindungen und ließ sich durch Reduktion in Methylanthroxan zurückverwandeln. Beim Anthranil findet die Bildung einer Nitrosoverbindung auch nicht spurenweise statt.

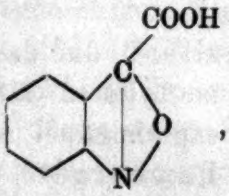
Nach den Beobachtungen von Camps, sowie Bamberger[1]) entsteht aus Methylanthroxan unter der Einwirkung von Natriumnitrit und konzentrierter Salzsäure in der Kälte Methylanthroxandichlorid,



eine gut kristallisierte beständige Verbindung; dieselbe Substanz bildet sich auch, wenn man in die eisgekühlte Lösung von Methylanthroxan in Salzsäure Chlor einleitet.

Ganz anders ist das Verhalten des Anthranils; hier entsteht unter denselben Versuchsbedingungen, aber nur unterhalb -15^0, eine außerordentlich labile Verbindung, welche chlorfrei ist und wahrscheinlich das Nitrosamin des Anthranils darstellt. (Die Substanz enthält 1 Mol. H_2O).

Die Unrichtigkeit des Symbols I ergibt sich auch daraus, daß die Anthroxansäure,



anscheinend in keiner Beziehung zum Anthranil steht. Die Verbindung, welche von Schillinger und Wleügel[2]) zuerst auf einem komplizierten Wege dargestellt worden ist, ist bei einer einfachen und durchsichtiger verlaufenden Reaktion von G. Heller[3]) gewonnen worden.

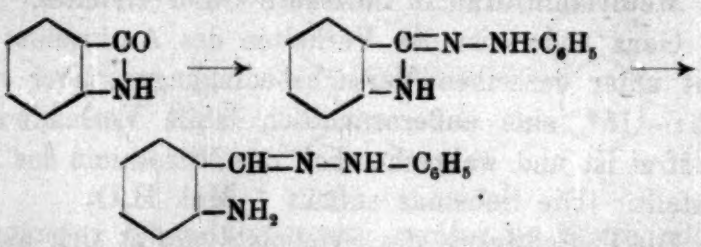
---

[1]) Ber. 36, 1621. [2]) Daselbst 16, 2222.
[3]) Daselbst 39, 2344.

Wenn die Formel des Anthranils der Bambergerschen Auffassung entspräche, sollte man erwarten, durch Kohlensäureabspaltung aus der Säure die Base zu erhalten, da letztere bei der Schmelztemperatur der Anthroxansäure unverändert bleibt, aber Anthranil konnte unter den Zersetzungsprodukten nicht einmal spurenweise durch die empfindliche Sublimatreaktion nachgewiesen werden.

Es liegt somit kein einziger zwingender Grund für die Annahme des Symboles I vor, vielmehr ist nunmehr die Strukturverschiedenheit und Nichthomologie von Anthranil und Methylanthroxan, und damit das Symbol II in unzweideutiger Weise erwiesen. Mit diesem lassen sich alle Umsetzungen der Base in völlig befriedigender Weise erklären.

Während O. Buhlmann und A. Einhorn[1]) aus Phenylhydrazin und Anthranil ein Additionsprodukt erhielten, entsteht nach G. Heller[2]) o-Amidobenzaldehydphenylhydrazon, wenn die Agentien ohne Verdünnung aufeinander einwirken. Die Reaktion läßt sich in folgender Weise erklären:



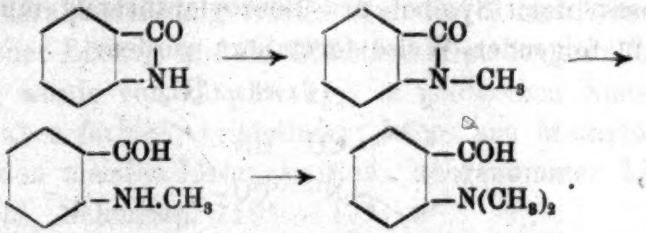
Möglicherweise findet aber auch zunächst Reduktion zu o-Aminobenzaldehyd statt.

Ferner zeigte G. Heller[3]), daß das Anthranil sich mittels Dimethylsulfat direkt methylieren läßt. Die infolge eines eigenartigen Zufalles[4]) experimentell nicht einwandsfreie Bearbeitung wurde von Bamberger[5]) richtig gestellt, aber wieder falsch gedeutet. Bei der erwähnten Reaktion werden in ganz anormaler Weise zwei Wasserstoffatome addiert und es bildet sich dabei Methylaminobenzaldehyd und durch weitere Methylierung Dimethylaminobenzaldehyd. Die primäre Ab-

---

[1]) Ber. 34, 3792. [2]) Daselbst 36, 4184.
[3]) Daselbst 36, 4185.
[4]) Siehe dies. Journ. [2] 70, 516, Anm. 3.
[5]) Ber. 37, 966.

lösung von Wasserstoff aus dem Dimethylsulfat ist natürlich ausgeschlossen, und es dürfte erst durch vergrößerte Spannung des Ringes beim Eintritt der Methylgruppe die Wasserstoffaddition herbeigeführt werden. Die Methylierung wäre dann in folgender Weise zu formulieren:



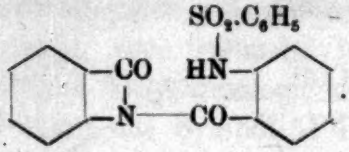
Bamberger interpretiert dagegen die Methylierung des Anthranils so, daß sich der Ring zunächst aufspaltet. Wäre das der Fall, so sollte man auch die analoge Reaktion beim Methylanthroxan erwarten und als Methylierungsprodukte Mono- und Dimethylamidoacetophenon finden. Der Versuch ergab, daß das nicht der Fall ist, es bildet sich vielmehr in normaler Weise anscheinend eine Ammoniumbase. Leider bot die Isolierung kristallisierter Derivate Schwierigkeiten (siehe den experimentellen Teil), so daß von der näheren Untersuchung Abstand genommen wurde.

Wenn so die Eigenschaften des Anthranils ziemlich auffällige und zum Teil recht merkwürdige sind, so darf man doch nicht vergessen, daß auch andere Lactame, so namentlich das am nächsten stehende Isatin manche Besonderheiten zeigen, die in der gegenseitigen Beeinflussung von NH- und CO-Gruppe begründet sind. So lassen sich beide Substanzen in essigsaurer Lösung nicht in Diazoamidoverbindungen überführen, und auch im Isatin zeigt die der Imidogruppe benachbarte CO-Gruppe keine ausgesprochenen Ketonreaktionen mehr. Ferner verbindet sich Anthranil nicht mit Blausäure, Isatin dagegen, aber diese Addition ist noch sehr locker und kann durch Erhitzen wieder gespalten werden.

Das Anthranil hat auch die Neigung, sich zu polymerisieren. Es zeigt sich dies unter anderem durch die Entstehung einer gut kristallisierten Substanz aus 1 Mol. Benzolsulfonchlorid und 2 Mol. Anthranil.[1]) Die Verbindung ist später

[1]) Ber. 36, 4184.

von G. Schröter[1]) synthetisch dargestellt worden; er hat für dieselbe eine unsymmetrische Formel aufgestellt, welche nicht unwahrscheinlich ist, da die Verbindung selbst bei 185° noch keine zweite Benzolsulfongruppe aufnimmt und von verdünnten Alkalien leicht in die zugehörige Säure verwandelt wird. Entsprechend dem Symbol des Benzoylanthranils muß die Substanz in folgender Weise formuliert werden:



Experimenteller Teil.

Oxydation des Anthranils.

Mit Otto Nötzel.

Zu einer Lösung von 30 g Kaliumbichromat in 400 g Wasser wurden 265 g Salpetersäure (19,5 %) hinzugefügt, die Mischung auf 75° erwärmt und unter beständigem Umrühren allmählich 5 g Anthranil tropfenweise hinzugegeben. Unter geringer Gasentwicklung färbt sich die Lösung dunkel, sondert aber nur wenig Harz ab. Sobald kein Geruch nach Anthranil mehr wahrnehmbar ist, wird heiß filtriert, worauf sich nach einiger Zeit braunrote Kristalle abscheiden. Aus mehreren derartig behandelten Ansätzen wurden durchschnittlich 40 % Rohprodukt erhalten. Die Substanz wird dann so lange aus viel heißem Wasser umkristallisiert, bis sie in der Durchsicht farblos erscheint. Sie bildet unregelmäßige flache Prismen, die in größerer Schicht schwach gelb erscheinen. Die Substanz schmilzt um 246° unter Zersetzung und Dunkelfärbung.

0,1574 g Substanz gaben 0,3875 g CO_2 und 0,0485 g H_2O.
0,1458 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_5N_2$:	Gefunden:
C	58,67	58,48 %
H	3,49	3,41 „
N	9,79	10,01 „.

[1]) Ber. 40, 1620, 2628.

0,0982 g Substanz verbrauchten 6,6 ccm n/10-NaOH.

	Berechnet:	Gefunden:
Mol-Gew.	286	298.

Durch ihre Eigenschaften, die Analysen und den direkten Vergleich erwies sich die Substanz als o-Azoxybenzoesäure.

Zur Charakterisierung wurde noch der Dimethylester in sodaalkalischer Lösung mittels Dimethylsulfat dargestellt. Die Verbindung wurde von Uspensky[1]) in goldgelben Nadeln erhalten, ist aber farblos, kristallisiert leicht aus Methylalkohol und ist in den meisten Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin, leicht löslich. Schmelzp. 116°—117°.

0,1414 g Substanz gaben 10,9 ccm N bei 16° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_5N_2$:	Gefunden:
N	8,92	8,90 %.

Oxydation des Methylanthroxans;

von

Otto Nötzel.

Methylanthroxan wurde aus o-Nitroacetophenon dargestellt und dieses durch Nitrieren des Ketons mit 100prozent. Salpetersäure nach der Vorschrift von Camps[2]) bereitet, wobei man zweckmäßig nach beendigter Nitrierung noch eine halbe bis eine Stunde lang in der Kältemischung stehen läßt. Die Reduktion wurde nach der Vorschrift von Bamberger[3]) mit Eisessig und Zinn durchgeführt und das erhaltene Methylanthroxan durch Überführung in das Quecksilberchloriddoppelsalz gereinigt.

Orientierende Oxydationsversuche zeigten, daß die Reaktion bei niedrigerer Temperatur beginnt, aber unter den beim Anthranil gegebenen Säureverhältnissen nur harzartige Produkte lieferte. Dagegen gelang es sofort, ein kristallinisches Präparat zu erhalten, als mit Kaliumdichromat und einem

---

[1]) Ber. russ. chem. Ges. 23, 89.
[2]) Archiv Pharm. 240, 423.
[3]) Ber. 36, 1616.

Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure gearbeitet wurde. Daraus ergab sich folgende Vorschrift.

Es wurden 6 g Kaliumdichromat in 80 g Wasser gelöst und 25 g Schwefelsäure (16,3 %) und 25 g Salpetersäure (19,5 %) zugefügt. Unter gutem Umrühren wird jetzt bei der konstanten Temperatur von 40°—45° 1 g Methylanthroxan tropfenweise sehr langsam unter Umschütteln zugegeben. Nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Kristalle, manchmal mit Harz untermischt, ab. Man unterbricht den Versuch, wenn die Menge der ausgeschiedenen Verbindung nicht mehr zunimmt, wozu im allgemeinen 1—2 Stunden erforderlich sind. Indessen ist zu bemerken, daß nicht alle Versuche gleichmäßig gut gelangen. Als beste Ausbeute wurde 0,9 g erhalten. Durch Ausziehen mit wenig, vorher zum Sieden erhitztem Benzol erhält man eine smaragdgrüne Lösung, aus der sich die Verbindung beim Erkalten abscheidet. Schon die Färbung des Lösungsmittels weist darauf hin, daß der Reaktionsverlauf hier ein ganz anderer ist, und eine Nitrosoverbindung vorliegt. Die Substanz wurde durch nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol in schwach gelb gefärbten Prismen, die zu Knollen vereinigt sind, erhalten. In reinem Zustande ist die Verbindung nicht so sehr unbeständig, so daß ihr Molekulargewicht in siedendem Benzol bestimmt werden konnte, wobei nur zum Schluß der Farbenumschlag nach Braun hin sich andeutete.

0,162 g Subst. in 14,3 g Benzol gaben 0,191° Siedepunktserhöhung.
0,2645 g Subst. in 14,3 g Benzol gaben 0,332° Siedepunktserhöhung.

	Berechnet für $C_8H_7O_2N$:	Gefunden:	
Mol.-Gew.	149	155	146.

0,1866 g Substanz gaben 0,4404 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.
0,1663 g Substanz gaben 0,3926 g CO_2 und 0,0712 g H_2O.
0,102 g Substanz gaben 8,4 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	64,44	64,36	64,38 %
H	4,69	4,79	4,75 „
N	9,39	9,43	— „.

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Chloroform schwer löslich, leichter in Eisessig und Aceton. Sie färbt sich bei 128° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 129°. Eine

[1]) Ber. 36, 2049.

sehr verdünnte Benzollösung färbt sich auf Zugabe von Schwefelsäure vorübergehend rosa; die Säure wird gelb und zuletzt grün. Von verdünntem Alkali wird die Substanz beim Erhitzen allmählich mit grüner Farbe gelöst und es scheiden sich dann dunkle Flocken ab. Dabei bildet sich Azoxyacetophenon, nach bekannter Reaktion der Nitrosoverbindungen. Infolgedessen wurde bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Azoxybenzoesäure erhalten, welche durch den Schmelzpunkt und die Überführung in das Phenylhydrazinsalz identifiziert wurde. Bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub, sowie mit Zinkstaub und Natronlauge in der Hitze gab sich die Bildung von Methylanthroxan durch den charakteristischen Geruch in unverkennbarer Weise kund. Erwärmt man die Nitrosoverbindung mit einer Lösung von Anilin in 50 prozent. Essigsäure, so entsteht ein rotes Öl, welches jedenfalls o-Acetoazobenzol enthält.

Benzoylierung des Anthranils in Pyridinlösung.

2 g, durch die Sublimatverbindung gereinigtes Anthranil wurden in 40 g Pyridin gelöst, auf -10^{0} abgekühlt und 12 g Benzoylchlorid allmählich zugegeben, worauf die Flüssigkeit langsam eine intensiv violette Färbung annimmt und salzsaures Pyridin abscheidet. Sie blieb mehrere Stunden lang in der Kältemischung und später in Eis stehen und wurde dann in verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Es schied sich eine halbfeste Masse ab, welche abfiltriert und im Exsikkator getrocknet wurde. Beim wiederholten Verreiben mit Äther gehen Benzoesäure und Benzoylanthranil in Lösung. Letzteres wurde aus dem Äther nach dem Ausziehen der Benzoesäure mit Sodalösung und Verdampfen des Äthers in Menge von nur 10% des angewandten Anthranils erhalten und durch weiteren Vergleich identifiziert. Das Hauptprodukt der Reaktion wird von Äther nicht gelöst und hinterbleibt als gelbroter harziger Rückstand, welcher anscheinend aus mehreren Substanzen besteht und 2,45% Chlor enthielt. Das Produkt ließ sich weder in Benzoylanthranil noch in Benzoylanthranilsäure überführen.

Unter den gleichen Bedingungen wird Methylanthroxan von Benoylchlorid angegriffen.

Verhalten der Anthroxansäure beim Erhitzen.

Wird Anthroxansäure[1]) im Ölbad auf ca. 190° längere Zeit erhitzt, so beginnt die Schmelzung, welche dann bei Mengen von einigen Gramm fast explosionsartig verläuft. Der wieder fest werdende Rückstand enthält verschiedene Substanzen teils saurer, teils neutraler Art und der alkoholische Auszug gibt mit Quecksilberchloridlösung kein Doppelsalz des Anthranils. Negativ fiel auch die Probe auf Isatosäure aus, die durch Umlagerung entstanden sein konnte, wenigstens war nach dem Behandeln mit Alkali keine Anthranilsäure nachweisbar.

Ohne Erfolg waren ferner die Proben auf Anthranil mit den Zersetzungsprodukten der Anthroxansäure im Vakuum, sowie mit den beim längeren Sieden der Anthroxansäure in Cumollösung entstehenden Substanzen.

Hierhin zielende Versuche sind auch von Schillinger und Wleügel mit negativem Erfolge gemacht worden.

Anthranilnitrosamin.

1,2 g Anthranil werden in 15 g 23 prozent. Salzsäure gelöst, in einer gut wirksamen Kältemischung auf unter — 15° abgekühlt und dann 0,7 g (1 Mol.) feingepulvertes Natriumnitrit innerhalb 10 Minuten langsam unter gutem Umschütteln zugegeben. Es scheidet sich zuerst ein Öl ab, welches alsbald fest wird und feine Kristalle bildet. Zur Isolierung derselben wird abgesogen, mit gekühlter Salzsäure und dann mit Wasser nachgewaschen. In trockenem Zustande ist die Verbindung nicht haltbar, da sie sich bei Zimmertemperatur sofort gelb färbt und allmählich zersetzt, was manchmal plötzlich unter Erwärmung geschieht.

In organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin ist sie leicht löslich. Die Zusammensetzung der Substanz konnte infolge ihrer Eigenschaften nicht mit völliger Sicherheit ermittelt werden. Sie ist chlorfrei und für die Konstitution eines Nitrosamins spricht der Umstand, daß die Ver-

---

[1]) Für die Überlassung eines größeren Präparates bin ich der Firma Kalle & Co. in Biebrich zu Dank verpflichtet.

bindung auch in der Kältemischung weiter verändert wird, wenn man zu dem Kristallbrei ein weiteres Molekül Natriumnitrit hinzugibt; es findet dann wieder Verflüssigung statt. Die Rückwandlung in Anthranil durch Reduktionsmittel wird durch Schmierenbildung vereitelt. Auch die Liebermannsche Reaktion versagte, da die Substanz sich in Berührung mit Schwefelsäure total zersetzte.

Für die Analyse konnte die Verbindung nur in der Weise hergerichtet werden, daß die frisch abgesogenen Kristalle 2 Minuten lang auf gekühltem Ton getrocknet, dann mit kaltem Chloroform gelöst und die filtrierte, etwas Feuchtigkeit enthaltende Flüssigkeit mit Petroläther versetzt wurde. In einer Kältemischung kristallisierten dann feine Nadeln aus. Diese wurden abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und in einen gekühlten Exsikkator gebracht. Nach einer halben Stunde mußte wegen beginnender Gelbfärbung analysiert werden. Die Substanz war dann frei von Lösungsmittel, enthielt aber noch Feuchtigkeit und Asche. Stimmende Zahlen resultierten bei Anbringung einer Korrektur für Asche und in Rechnungsetzung der noch anhaftenden Feuchtigkeit, die sich ergibt, wenn man aus der erhaltenen Kohlendioxydmenge das entsprechende Gewicht der trocknen Substanz berechnet.

0,106 g Substanz, über Bleichromat verbrannt, gaben 0,2206 g CO_2 und 0,0315 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_4O_2N_2$:	Gefunden:
C	56,75	56,75 %
H	2,7	3,01 „ .

Eine zweite Analyse mit aschefreier Substanz zeigte, daß die Verbindung anscheinend 1 Mol. H_2O enthält.

0,1686 g Substanz gaben 0,3091 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_4O_2N_2 + H_2O$:	Gefunden:
C	50,6	50,0 %
H	3,6	3,27 „ .

Die Verbindung besitzt einen unangenehmen, an Mohn erinnernden Geruch.

Eigenschaften des Methylanthroxans.

Außer den von Bamberger gemachten Angaben über die Verbindung wurde folgendes gefunden. Mit Phenylhydrazin

konnte weder in der Kälte, noch beim Erhitzen im Wasserbade eine Reaktion erzielt werden. Von Benzoylchlorid wird die in Pyridin gelöste Base nicht verändert; beim Erhitzen mit überschüssigem Chlorid auf 140°—150° wurde in geringer Menge eine Substanz erhalten, welche aus Ligroin in intensiv roten Nadeln vom Schmelzp. 178° kristallisierte.

Während Anthranil beim Erhitzen mit hochsiedendem Ligroin und Chlorkohlensäureäther Isatosäure bildet, — diese Darstellungsmethode ist einfacher, als die von Friedländer und Wleügel[1]) angegebene — bleibt Methylanthroxan unter gleichen Bedingungen unverändert.

Die vorläufige Mitteilung von Bamberger[2]), „daß kochende Ätzlauge auf Methylanthroxan leicht einwirkt unter Bildung von o-Aminoacetophenon und anderen Stoffen," konnte nicht bestätigt werden. Beim Kochen mit 7 prozent. wässeriger Natronlauge war nach einer Stunde die Base im wesentlichen unverändert.[3]) Alkoholische Lauge wirkt allerdings allmählich ein. Dies steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Anthroxansäure beim Kochen mit verdünntem Alkali ebenfalls kaum verändert wird.[4]) Jodmethyl addiert sich an Methylanthroxan in der Kälte auch beim längeren Stehen nicht; in der Hitze tritt Verharzung ein. Dagegen reagiert Dimethylsulfat allmählich. 1 g Methylanthroxan wurde mit 3 g frisch entsäuertem Dimethylsulfat bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen (8—10 Tage), bis eine Probe nach dem Erwärmen mit Wasser bis zur Zersetzung des Dimethylsulfats beim Verdünnen keine Base mehr abschied. Die Lösung blieb dann auch auf Zusatz von Natronlauge klar. Einfache Derivate ließen sich nicht gewinnen. Das Pikrat ist schwer löslich, aber amorph. Auch das Platindoppelsalz scheidet sich ab, läßt sich in kleiner Menge aus viel verdünnter Salzsäure umkristallisieren und färbt sich von 240° an allmählich dunkel.

---

[1]) Ber. 16, 2227. [2]) Daselbst 37, 968.

[3]) Nach einer Privatmitteilung von E. Bamberger konnten nach ½ stündigem Kochen mit der 40fachen Menge Natronlauge noch 40% Base unverändert wieder gewonnen werden; es hatte sich etwas o-Aminoacetophenon gebildet. Er bestätigt ferner, daß Anthranil außerordentlich viel schneller durch Lauge aufgespalten wird.

[4]) G. Heller, Ber. 39, 2341.

Dasselbe war aber wasserhaltig und zur Analyse nicht recht geeignet. Durch Zusatz von Jodkalium zur sauren Lösung erfolgt allmählich eine sekundäre Reaktion.

Anthranil und Isatin gegen Blausäure.

Während Anthranil unter den verschiedensten Bedingungen mit Blausäure nicht in Reaktion trat, wurde aus Isatin ein Additionsprodukt (Hydrocyanisatin) erhalten, als 0,5 g feingepulverte Substanz mit 1 g wasserfreier Blausäure unter Eiskühlung geschüttelt wurde. Man erhält so ein schwach bräunliches Kristallpulver, welches mit Äther gewaschen und in wenig Aceton gelöst wurde, wozu man einen Tropfen Blausäure setzte. Auf Zusatz von Ligroin bis zur Trübung schied sich die Verbindung in farblosen flächenreichen Kristallen ab. Läßt man zu lange stehen, so kristallisiert etwas Isatin mit aus. Die Substanz ist schwer löslich in heißem Benzol, leicht in Aceton, Alkohol und Äther. Die Verbindung läßt sich auch mit 33 prozent. wässeriger Blausäure erhalten, wobei zuerst Lösung, dann Abscheidung der Substanz erfolgt.

0,2005 g Substanz gaben 0,4560 g CO_2 und 0,067 g H_2O.
0,1198 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 17° und 756 mm.

	Berechnet für $C_9H_6O_2N_2$:	Gefunden:
C	62,0	62,0 %
H	3,4	3,7 „
N	16,1	16,2 „.

Schon durch Kochen mit Wasser erfolgt Spaltung und beim Erkalten scheidet sich Isatin aus. Auch beim Erhitzen der trocknen Substanz geht Blausäure weg; die Substanz rötet sich und zeigt dann den Schmelzpunkt des Isatins.

Die wasserlöslichen Humusstoffe (Humussole)[1]) der nordischen Süßgewässer;[2])

von

Ossian Aschan.

Vor etwa 20 Jahren hatte ich häufig Gelegenheit, das aus dem Fluß Wanda stammende, meistens gelbliche und opalisierende Wasserleitungswasser der Stadt Helsingsfors zu untersuchen. Ich war durch eine Reihe von Analysen[3]) zu der Überzeugung gekommen, daß die mangelnde physikalische Güte dieses Wassers von Humusstoffen bedingt sei. Mit der Zeit wurden auch andere der heimischen Gewässer auf Humusstoffe untersucht. Die Arbeit gewann dadurch an Interesse, daß alle die fast unzähligen Seen und Wasserläufe Finnlands[4])

---

[1]) Ich nenne die (wahrscheinlich kolloidalen) Lösungen der betreffenden Humussubstanzen „Humussole", eine Verkürzung der eigentlicheren Bezeichnung „Humushydrosole".

[2]) Kurzer Auszug des chemischen Inhaltes einer längeren, in schwedischer Sprache publizierten zusammenfassenden Arbeit: Humusämmena i de nordiska inlandsvattnen och deras betydelse, särskildt för sjömalmernas daning. Finsk. Vetensk. Soc. Bidrag, Sept. 1906, S. 1—176.

[3]) Tekn. fören. förh. 8, 115 (1888).

[4]) Der Grund in Finland besteht zum größten Teil aus Gebirgsarten der Urzeit (Gneiß und Granit bezw. Gneißgranit), also mit überwiegend acidem Charakter, bezw. daraus gebildetem, quarzreichem Geröll. Die allgemeine Verbreitung der löslichen Humusstoffe ist eine neue Stütze der Anschauung vieler Geologen, daß ein kalkarmer Boden für die Entstehung von Humusbildungen — folglich auch für Moore und Sümpfe — besonders günstig ist, wogegen das über kalkreicherem Grund fließende Tagwasser von pflanzlichen Zersetzungsprodukten weniger gefärbt oder ungefärbt ist. Der Grund dafür liegt wohl darin, daß die im letzteren Falle jedenfalls auch primär gebildeten Humusstoffe mit dem Kalk zu löslichen Humaten zusammentreten. Die Humussäuren zerfallen leicht in Form von löslichen Humaten — Kalk- und Eisenhumaten — und wie wir annehmen müssen, unter der Einwirkung niederer Organismen, denen sie in gebundener Form geeignete Nährmedien

mehr oder weniger gefärbtes Wasser enthalten. Ihre Farbe, welche ziemlich alle Nüancen zwischen dem Portweingelb, in tieferen Schichten Kaffeebraun der Seen in Moorgegenden und den immer lichteren umfassen, die erst in meterdicken Schichten wahrnehmbar sind, beruht auf dem stetigen Vorkommen darin gelöster Humusstoffe.

Diese wasserlöslichen, braungefärbten Körper, die überall in der Natur, aber vornehmlich in den Mooren und Sümpfen, auf dem Boden der Binnenseen usw. entstehen, wo pflanzliche, zum Teil auch tierische Reste unter oder in Berührung mit Wasser der Zersetzung anheimfallen, sind nie untersucht worden. Durch die vorliegende Arbeit wurden sie als wichtige Glieder des großen Kreislaufes, den der Kohlenstoff in seinen fast unzähligen Verbindungsformen durchzumachen hat, eingereiht. Diesen Stoffen kommt ohne Zweifel, sowohl in geographischer, wie auch in hydrographischer (biologischer[1]) und geologischer Hinsicht eine wichtige Funktion in dem Haushalt der Natur zu.

Durch die folgende Berechnung wird eine ungefähre Schätzung der Menge der Humussole, welche mit den Wasserläufen Finnlands in die Ostsee hinausfließen, gewonnen. Nach zwei verschiedenen, nahe übereinstimmenden Berechnungsweisen,

---

sind; dagegen werden die freien Humussäuren, denen der Charakter und die mehr oder weniger antiseptischen Eigenschaften mehrwertiger Phenole eigen sind, von diesen Organismen nicht angegriffen. Wenn jene also, wie es fast überall in Finnland der Fall ist, in Wasser aufgelöst sind, welches über granitischen Grund fließt, so können sie Tausende von Kilometern weit den langen Wasserstraßen des Landes entlang transportiert werden, ohne daß ihre Menge — der Farbe des Wassers nach zu urteilen — abzunehmen scheint. Erst nachdem die Humussole dem an Kalk- und Magnesiasalzen reichen Wasser des Meeres zugemischt werden, tritt Oxydation unter Vermittelung gewisser Planktonorganismen ein.

[1]) Die auf biologischem Wege im Meereswasser aus den löslichen Humusstoffen entstehende Kohlensäure (vergl. die vorletzte Fußnote) dient unserer Ansicht nach ihrerseits in den assimilierenden Meeresorganismen zum Aufbau neuen organisierten Materials. Die Humussole ersetzen daher ohne Zweifel diejenige Menge der Kohlensäure anderen Ursprungs, welche bei der im Meere stattfindenden Carbonatbildung für biologische Zwecke verloren gegangen ist.

deren Einzelheiten hier übergangen werden,[1]) ergab sich als totaler Wasserablauf im Jahre 1895 eine Menge von rund 70 Kubikkilometer. Die approximative Menge der durch die folgenden sieben größeren Flüsse Finnlands, welche zusammen etwa 90% des Abflusses vermitteln, abgeführten Humussubstanzen ergibt sich aus den folgenden, im Oktober 1905 ausgeführten Analysen.

Aus 100 l Wasser erhalten in Grammen:

Name des Flusses	Totale Menge aufgelöster Stoffe	Glühverlust	Sauerstoffverbrauch in g $KMnO_4$	Ferrihumat
Vuoksen bei Kexholm .	3,90	1,86	3,47	1,86
Kymmene	4,09	2,26	3,72	2,38
Kumo	4,74	2,14	3,86	2,82
Ijo	3,64	2,20	3,16	1,84
Uleå	5,46	2,18	3,89	1,26
Kemi	5,62	1,94	3,80	1,04
Torneå	3,72	1,82	2,19	1,24
Mittel	—	1,986	—	—

Die Zahlen der drei ersten Kolumnen sind nach Kubel-Tiemann ermittelt. Die Menge des Ferrihumates wurde durch die später ausführlicher zu besprechende von A. Zilliacus[2]) entdeckte Methode bestimmt, die auf der Beobachtung beruht, daß ganz bestimmte, relativ kleine Quantitäten löslicher Ferri- bzw. Aluminiumsalze den Humusgehalt in kürzester Zeit vollständig ausfällen, so daß nachher das abfiltrierte Wasser praktisch ungefärbt ist.[3]) Die Humusstoffe treten mit dem Metalloxyd (Hydroxyd) des Fällungsmittels zu unlöslichen Humaten zusammen, die auf ein tariertes Filtrum abfiltriert

[1]) Diese Zahlen verdanke ich einer Mitteilung des Herrn Oberingenieur Dr. K. R. von Willebrand, wofür ich ihm hier nochmals bestens danke.

[2]) Bericht an den Fiskus der Stadt Helsingfors (1900).

[3]) Es bleibt eine kleinere Menge organischer Substanz auch nach der Fällung in dem Wasser zurück, die aber ungefärbt ist. Die ausfallenden (koagulierenden) Humusstoffe reißen die vorhandenen Bakterien fast vollständig mit, was den hygienischen Wert der Methode von Zilliacus, wenn diese zur Reinigung von Wasserleitungswasser benutzt wird, wesentlich erhöht.

und nach dem Trocknen bei 100°—110° abgewogen bzw. analysiert werden können.

Glühverlust, Verbrauch von Kaliumpermanganat und Gewicht des Ferrihumats in der obigen Tabelle zeigen zwar im Großen und Ganzen dieselben Variationen, laufen jedoch einander nicht vollständig parallel. Unter diesen Umständen scheint mir der Glühverlust, wenn seine Bestimmung unter Berücksichtigung aller Kautelen gemacht worden ist, die zuverlässigsten Zahlen zur Schätzung der gesuchten mittleren Menge aufgelöster organischer Substanzen zu liefern. Da dieser im Mittel 1,986 g oder, in ganzen Zahlen, 2,0 g pro 100 l beträgt, so läßt sich die Menge der pro Jahr aufgelösten Humussubstanzen auf

$$\frac{70\,000\,000\,000\,000 \times 2}{100} = 1\,400\,000\,000 \text{ kg}$$

schätzen. Ich brauche wohl kaum auf die approximative Natur dieser Zahl, welche nur Einblicke in die Zahlenordnung der betreffenden Größe gestattet, nochmals hinzuweisen.[1])

In Bezug auf die biologische und geologische Bedeutung der Humussole verweise ich ebenfalls auf meine ausführliche

---

[1]) Die der Ostsee zugeführte, nach obiger Schätzung ziemlich beträchtliche Menge von Humussolen, zu der noch die von den schwedischen Flüssen, der Neva und den übrigen russischen, sowie den deutschen Flüssen kommt, können nicht ohne Einfluß auf die Beschaffenheit des Ostseewassers bleiben. Was zunächst die Farbe anlangt, so werden sie dazu beitragen, die Bläue des reinen Wassers mehr oder weniger nach Grün zu nüancieren. In betreff der in geographischer bezw. hydrographischer Hinsicht hierher gehörigen Literatur (Arbeiten von Spring, Krümmel, Schott, Wittstein, Ule, Aufsess u. A.) verweise ich auf meine ausführliche Abhandlung. Dieser Einfluß auf die Farbe erstreckt sich sogar in die Nordsee. Man beobachtet den allmählichen Farbenübergang, wenn man von einer Hafenstadt im Inneren des Landes bei uns eine Fahrt über die Ostsee nach der Nordsee macht, wobei die Farbe allmählich von bräunlichgelb über gelbgrün, licht gelbgrün (die Ostsee) in blaugrün (die Nordsee) übergeht, welche Farbe desto intensiver wird, je weiter man sich vom Kattegatt entfernt und je größer die Seetiefe wird. Daß die Ostsee und sogar die Nordsee in der Tat nicht unerhebliche Mengen von aufgelösten organischen Substanzen enthalten, die, was die Ostsee betrifft, etwa einem Sechstel des mittleren $KMnO_4$-Verbrauches entspricht, hat schon Ruppin (Conseil perm. internat. pour l'explor. de la mer; Public. de circonstance No. 20, Copenhague 1904) festgestellt.

Publikation. Darin wird die Ansicht begründet, daß die aufgelösten Humusstoffe, wegen ihrer den höheren Kohlehydraten gleichenden Zusammensetzung sowie deswegen, daß ihnen stickstoff-, phosphor- und nicht selten auch schwefelhaltige Stoffe animalischer bzw. vegetabilischer Natur beigemengt sind, in Gegenwart von Basen oder gewissen Salzen, z. B. Ca-Salzen, geeignete Nährstoffe für niedere Organismen sind. Ihre wichtige Rolle bei der Bildung der See- und Sumpferze ist außerdem von mir in der Zeitschr. für prakt. Geologie, XV. S. 56 (1907) kurz dargelegt worden.

1. Die chemische Zusammensetzung der wasserlöslichen Humusstoffe.

Bei der Massenproduktion dieser Stoffe war die Feststellung ihrer chemischen Zusammensetzung natürlich sehr erwünscht. Dabei stößt man nun auf ungeahnte Schwierigkeiten. Es gelingt nicht, die Humuskörper in Substanz durch Abdampfen der Humussole zu isolieren. Man erhält nämlich schließlich eine flockige Fällung, die außer organischem Material Kalk-, Eisen- und Aluminiumverbindungen enthält und, da sie sich beim Verdünnen nicht löst, keine unveränderte Substanz war. Erst unter Anwendung der erwähnten Zilliacusschen Methode konnte man die Gesamtmenge der ursprünglichen, gefärbten Stoffe in einer für die Analyse geeigneten Form ausfällen. Ich wande folgendes Verfahren an:

Als Fällungsmittel diente ausschließlich eine Lösung von Ferrichlorid, welche, um vergleichbare Resultate zu erhalten, möglichst frisch bereitet sein muß, da ältere, stärker hydrolysierte Lösungen eine gleich schnelle Ausfällung nicht bewirken. Man löst 25 g Ferrichlorid (des reinen Handelsproduktes von der Zusammensetzung $FeCl_3 + 6H_2O$)[1]) in 500 ccm destillierten Wassers und überzeugt sich durch eine Eisenbestimmung, daß 1 ccm eine Menge von 0,03 g $FeCl_3$ (wasserfrei) enthält, bezw. die Lösung je nachdem verdünnter oder konzentrierter macht. Da die Ausfällung der ganzen Menge des vorhandenen Humates nur durch ziemlich eng begrenzte Mengen des Fällungsmittels zustande kommt, während ein Minus oder Plus zu nicht koagulierenden Lösungen des Ferrihumates führt, so muß man durch Vorproben das Optimum für jedes der zu analysierenden Wasserproben ermitteln.

[1]) Anwendbar sind natürlich auch Ferrisulfat, sowie Aluminiumchlorid- bezw. -sulfat.

Man setzt zu dem Zweck zu je 1 l Wasser verschiedene Mengen des Fällungsmittels, wie 0,6, 1,0, 1,4, 1,8 ccm usw., welche nicht viel von 1 ccm der $FeCl_3$-Lösung abweichen, um welche Menge das Optimum gewöhnlich variiert, und beobachtet, in welcher Probe die Trübung am leichtesten, gewöhnlich in einigen Minuten eintritt; Ungeübteren wird gewöhnliches Filtrieren empfohlen; bei dem Optimum ist das Filtrat ungefärbt.

Nachher wurden größere Proben, 50—100 l des betreffenden Wassers, mit der als Optimum festgestellten Menge der Ferrichloridlösung ausgefällt, und die flockige, braungraue Humatfällung, welche gar nicht schleimig ist, nach 24stündigem Stehen erst durch Abhebern und dann durch Filtrieren von der klaren Flüssigkeit getrennt. Zugleich wurde eine kleinere Wassermenge in der gleichen Weise behandelt, aber das Humat auf einem bei 100°—110° tariertem Filtrum abfiltriert, und nach dem abermaligen Trocknen bei derselben Temperatur gewogen, um die relative Humatmenge des Wassers festzustellen. Durch Verglühen des Filtrums inkl. der Fällung und Wägen des Rückstandes ließ sich dann die Menge der Humusstoffe in einer bestimmten Menge des Wassers berechnen.

Zuweilen enthielt das untersuchte Wasser, obwohl es durch Papier filtriert worden war, kleinere Mengen von Ton in suspendierter Form. Wollte man in diesen Fällen die Eisenmenge in dem Humat feststellen, was für einige Zwecke der Untersuchung nötig war, so wurden abgewogene Mengen des getrockneten Humats mit verdünnter Salzsäure gekocht, bis nichts mehr gelöst wurde. Das Ungelöste wurde abfiltriert und als Ton gewogen, welcher allerdings von der kleinen Menge der in dem Wasser gelöst gewesenen Kieselsäure verunreinigt war. In dem Filtrate wurde das Eisen, nach dem Erhitzen mit Salpetersäure und Ausfällen mit Ammoniak, als Ferrihydroxyd bestimmt. Auch der Abzug der Tonmenge von den in einer, durch Veraschen bestimmten Menge der anorganischen Stoffe ergab, obwohl viel ungenauer[1]), den Gehalt des Humates an Eisenoxyd.

Die untersuchten humushaltigen Gewässer stammten aus den folgenden Seen bzw. anderen Gewässern:

1. Wasserleitungswasser von der Stadt Helsingfors oder filtriertes Wasser des Wandaflusses.
2. Unfiltriertes Wasser des Wandaflusses.
3. Wasser aus dem kleinen See Kalaton im Kirchspiel Nurmijärvi.

---

[1]) Beim Ausfällen der Humussole mit Ferrichlorid geht nicht nur das zugesetzte Eisen in die Fällung, sondern auch die in dem humushaltigen Wasser von vornherein vorhandenen kleinen Eisenmengen. Außerdem wurden aber auch andere unorganische Bestandteile ausgefällt. Bei einem aus dem See Kalaton ausgefällten Eisenhumat enthielt die Asche, außer 94 % Fe_2O_3 und 2,34 % SiO_2, 3,66 % andere Basen, hauptsächlich Al_2O_3.

4. Wasser aus dem Lojo-See im Kirchspiel Lojo.
5. Wasser aus dem kleinen Moorsee Ukonlampi im Kirchsp. Rautalampi.
6. „ „ „ „ „ Heinälampi „ „ „

Das Wasser aus 1. und 2. war gelblich; aus 3., 5. und 6. dunkelgelb, in dickeren Schichten bräunlich; aus 4. fast ungefärbt.

Zunächst wird die Zusammensetzung der in diesen Gewässern aufgelösten unorganischen Stoffe in der folgenden Tabelle mitgeteilt:

100 l des Wassers enthielten in Grammen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselsäure, inkl. aufgeschlämmter unorgan. Stoffe	1,34	3,83	1,93	0,22	0,756	1,223
Natron (Na_2O)	0,53	inkl. CO_2 1,09	1,505	0,254	0,336	0,335
Kali (K_2O)	0,15			0,148	0,152	0,144
Ammoniak (NH_3)	—	—	—	0,048	0,0185	0,020
Kalk (CaO)	0,49	0,99	0,970	0,580	0,7104	0,4925
Magnesia (MgO)	0,13	0,67	0,343	0,317	0,2514	0,1996
Ferrioxyd (Fe_2O_3)	2,03	0,88	0,270	0,340	0,0437	0,0801
Aluminiumoxyd (Al_2O_3)	0,22	1,64			0,0756	0,0941
Schwefelsäure (SO_3)	0,81	0,70	—	—	—	—
Chlor (Cl)	0,87	0,48	0,490	0,397	0,1943	0,1715
Salpetrige Säure (N_2O_3)	—	—	—	—	—	—
Salpetersäure (N_2O_5)	Spuren	—	—	0,375	—	Schwache Spuren
Glühverlust (org. Stoffe usw.)	4,03	6,46	6,50	2,08	3,613	3,984
Summe fester Stoffe	10,60	16,74	12,44	4,759	2,5380	2,739
Oxydierbarkeit (in Grammen $KMnO_4$)	—	—	10,286	3,057	8,935	8,859
Farbe (ccm Karamellösung auf 200 ccm Wasser)	—	—	—	—	48,0	31,8

Bevor ich zu den Analysen der ausgefällten Humate übergehe, sei folgendes über die Berechnung der Zusammensetzung der in den Humaten vorhandenen organischen Substanz mitgeteilt. Dabei könnte man die Humate entweder als eine Art normaler Salze, durch Ersetzung von Wasserstoff gegen Eisen entstanden, oder als Verbindungen auffassen, worin das Ferrioxyd an die Humussubstanz addiert worden ist. Die letztere Ansicht scheint mir als die einzig richtige, nicht nur weil die Kohlehydrate und besonders die Stärke und Zellulose, welche

sowohl genetisch wie durch die ähnliche Zusammensetzung mit den wasserlöslichen Humusstoffen eng verknüpft sind, ähnliche Verbindungen eingehen, wie $(C_6H_{10}O_5.PbO)_x$ und $8C_6H_{10}O_5 . 3PbO$ usw), sondern auch weil auch sonst schwache Säuren mit schwachen Basen in dieser Weise zusammentreten. Daß die Humusstoffe der Humussole schwache Säuren sind, von der Stärke der Phenole, wird später gezeigt.

Indem ich in bezug auf das sehr umfangreiche analytische Material auf die ausführliche Publikation verweise, teile ich in der folgenden Tabelle nur die endgültigen Zahlenergebnisse in Prozenten mit, welche als Mittel aus mehreren Analysen hervorgegangen sind.

Wasser vom	C	H	N	O
1. Fluß Wanda, filtriert	46,87	4,42	2,29	46,42
2. „ „ unfiltriert	47,11	4,80	2,20	45,89
3a) See Kalaton [1])	54,10	3,86	2,32	39,72
3b) „ „ [2])	52,94	4,09	1,90	41,07
4. Lojo-See	44,99	5,05	2,07	47,89
5. Moor-See Ukonlampi	48,98	4,24	2,88	43,90
6. „ Heinälampi	46,19	4,42	1,46	47,93
7. „ Myllylampi im Kirchspiel Lojo [3])	52,03	4,98	4,23	38,76

Auf Grund älterer Beobachtungen, nach denen sich die Rückstände nach dem Eindampfen humusreicher natürlicher Gewässer schon bei 120°—130° dunkler färben und organische Dämpfe abgeben, wandte ich beim Trocknen sämtlicher analysierter Humate eine Temperatur von nur 100° bis 110° an. Durch Untersuchung einer Probe Ferrihumat aus dem Wandawasser hatte ich mich vorher überzeugt, daß dieses durch mehrmonatliches Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure auf konstantes Gewicht gebracht, dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie ein anderer, bei 100°—110° getrockneter Teil desselben Humates.

---

[1]) Mit 6,5 g $FeCl_3 + 6H_2O$ pro 100 l Wasser gefällt.

[2]) Mit 8,0 g $FeCl_3 + 6H_2O$ pro 100 l Wasser gefällt.

[3]) Hier wurde keine Bestimmung der unorganischen Bestandteile des ursprünglichen Wassers ausgeführt.

Die obigen Zahlen zeigen große Abweichungen von den Resultaten älterer Forscher, die sich mit der Analyse von Humusstoffen aus der Ackerkrume, aus Torf usw. beschäftigt haben, wie aus den folgenden, auf stickstofffreie Substanz umgerechneten mittleren Prozentzahlen hervorgeht:

	Sprengel	Malaguti	Mulder	Detmer	Aschan
C	58,0	57,48	69,55	59,74	50,37
H	2,1	4,76	3,46	4,48	4,59
O	39,9	37,76	26,99	35,78	45,04

Wenn man aber in Betracht zieht, daß die älteren Analysen fast ausschließlich an einem Material ausgeführt worden sind, welches bei viel höherer, bis auf 195° gesteigerter Temperatur getrocknet war, so liegt die Möglichkeit vor, daß die erheblichen Unterschiede, wenigstens zum Teil, darauf beruhen, daß jenes Material in teilweise stark zersetzter Form zur Analyse kam.

Um Aufschluß hierüber und zugleich einen Einblick in die Zusammensetzung der unter nordischem Klima erzeugten Humuskörpern des Bodens zu gewinnen, wurde ein Präparat analysiert, welches von meinem Kollegen Herrn Prof. Dr. A. Rindell in folgender Weise dargestellt worden war.

Torf wurde mit ziemlich verdünntem Alkali extrahiert, die dunkle Lösung zur Ausfällung des Tones mit Ammonchlorid zu 1 % versetzt, filtriert, mit Salzsäure ausgefällt, zum Sieden erhitzt und wieder filtriert. Das rotbraune Filtrat wurde zur Absättigung der Mineralsäure mit Ammonacetat versetzt, und die essigsaure Lösung mit einem kleinen Überschuß von Bleizucker bei der Siedetemperatur gefällt. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag schrumpfte beim Trocknen zu einer harten, schwarz glänzenden Masse zusammen. Das Präparat, für dessen Überlassung ich Herrn Prof. Rindell bestens danke, wurde zuerst über ein Jahr lang im Exsikkator über Schwefelsäure, dann bei 100°—110° zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Analysen ergaben folgendes.

0,2550 g Substanz gaben 0,1748 g CO_2 und 0,0536 g H_2O.
0,2190 g Substanz gaben 0,1512 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
0,2396 g Substanz gaben 3 ccm N bei 23° und 765,0 mm.
0,2738 g Substanz gaben 3,0 ccm N bei 19° und 763,1 mm.
0,0402 g Substanz gaben 0,031 g $PbSO_4$.
0,2830 g Substanz gaben 0,2085 g $PbSO_4$.
Gefunden: C 18,69, 18,82; H 2,35, 2,56; N 1,42, 1,26;
PbO 54,31, 54,22; O 54,27 %.

Nach dem Abzug von PbO resultieren für den Humuskörper die mittleren Prozentzahlen C 41,01, H 5,39, N 2,93

und O 50,67, und unter Vernachlässigung des Stickstoffs: C 42,25, H 5,55 und O 52,20 — Zahlen, welche denen für die Kohlehydrate ziemlich nahe liegen. Dagegen ist der Unterschied mit der von Sprengel u. a. (s. oben) früher ermittelten Zusammensetzung ähnlicher Humusstoffe ganz erheblich.

Nach dieser Abweichung, welche bezweckt, eine erneute analytische Untersuchung der wichtigen Humusstoffe des Bodens anzuregen, kehre ich zu meinem eigentlichen Thema zurück.

Ebensowenig wie die aus dem Boden extrahierten Humuskörper, besitzen die in Form von Humussolen vorhandenen eine bestimmte Zusammensetzung, was nicht wundernehmen kann, da die ursprünglichen Pflanzenteile, woraus sie stammen, weder in der Zusammensetzung noch im Ursprung einheitlich sind.

Wenn man von dem verhältnismäßig geringen Stickstoffgehalt absieht, nähern sich die mittleren Prozentzahlen denen für die Di- bzw. Polysaccharide. Der Stickstoff befindet sich, da die untersuchten Gewässer keinen oder einen nur geringen Ammoniakgehalt aufweisen, in organischer Bindung und ist wohl in Form von mehr oder weniger veränderter Albuminatsubstanz vorhanden. Von besonderem Interesse ist ferner, daß, wie schon angedeutet, auch Phosphor immer in Humussolen zu finden ist; auch dieser Gehalt ist organisch gebunden, da er erst nach dem Zerstören des organischen Komplexes vermittelst Salpetersäure oder Kaliumchlorat hervortritt. Die Menge ist nicht unbedeutend, wie die folgenden Analysen der erhaltenen Eisenhumate zeigten:

	Substanzmenge	Daraus Phosphormolybdat	P_2O_5
Wasser aus Wanda	0,2036 g	0,0112 g	0,21 %
„ „ „	0,5544 g	0,0247 g	0,17 „
„ „ „	0,3711 g	0,0178 g	0,18 „
„ „ Ukonlampi	0,3140 g	0,0129 g	0,15 „
„ „ Heinälampi	0,2502 g	0,0274 g	0,41 „.

Auch Schwefel kommt öfters, wenn auch nur spurenweise vor.

Wenn man die obigen Umstände im Auge behält, so erscheint die oben ausgesprochene Annahme nicht befremdend, daß die Humussole unter Umständen ein für biologische Zwecke geeignetes Nährsubstrat darstellen könnten.

2. Eigenschaften der Humussole.

a) Säurecharakter der gelösten Humusverbindungen.

Die schon angedeutete Säurenatur der in den Süßgewässern Finnlands vorhandenen Humusstoffe wird teils aus ihrem Vermögen, Humate zu bilden, teils aus der Zerlegbarkeit der unlöslichen Humate durch Alkalien, teils endlich dadurch einigermaßen sicher angezeigt, daß sie aus ihren konzentrierten Lösungen in Alkalien durch Säuren als flockige, in Alkalien wieder auflösbare Niederschläge gefällt werden.

Ob nun diese Humusverbindungen dadurch als Säuren im eigentlichen Sinne charakterisiert werden, bleibt fraglich. Ihre Lösungen werden von den Hydroxyden und den Neutralsalzen der alkalischen Erden in der Kälte nicht gefällt; erst nach halbstündigem Erwärmen der Humussole mit überschüssigem Calcium- und Baryumhydroxyd bildeten sich flockige gelbe Fällungen, ohne daß das Filtrat jedoch völlig farblos wurde.[1]) Wurde aber nachher Kohlendioxyd in die Lösungen, welche diese „basischen Humate" enthielten, eingeleitet, so nahmen sie, nach vollständiger Ausfüllung des Calciums bzw. Baryums als Carbonate, ihre frühere gelbe Färbung an. Die Stärke der Humussäuren ist also kaum größer als die der Phenole.

Der Frage, ob die mit Ferri- und Aluminiumchlorid sowie mit anderen Salzen (s. u.) erzeugten unlöslichen Humate wirkliche chemische Verbindungen darstellen, oder ob sie Koagulate unbestimmter Zusammensetzung sind, wie sie beim Zusammentreffen kolloidal gelöster Substanzen, wie z. B. Tannin und Leimlösung, entstehen können, wurde zunächst in der Weise näher getreten, daß ein und dasselbe Wasser (von dem See Kalaton) mit verschiedenen Mengen Ferrichlorid, in dem einem Falle mit 6,5 $FeCl_3 + 6\,H_2O$, in dem zweiten mit 8,0 g $FeCl_3 + 6\,H_2O$ pro 100 l, zusammengebracht und sowohl die entstandenen Fällungen analysiert, wie auch die Filtrate qualitativ geprüft wurden. Die Elementaranalyse ergab für C, H, N und O die unter 3 a) und 3 b) in der obigen zweiten Tabelle

[1]) Dadurch wird die von den älteren Autoren, wie von Mulder, Senft u. a., vertretene Ansicht, daß die Humussäuren unlösliche Kalksalze bilden, als nicht allgemein erkannt. Ferner wird das verhältnismäßig seltene Vorkommen von Kalkhumaten in der Natur erklärlich.

angeführten Zahlen. Die Menge des Eisenoxyds bzw. anderer anorganischer Aschebestandteile betrug im ersten Falle 35,70%, in dem zweiten 34,45%, zeigte sich also auch ziemlich übereinstimmend. Die Untersuchung der in beiden Fällen farblosen Filtrate ergab aber mittels der Rhodanreaktion im ersten Falle die Abwesenheit von Ferriionen, wogegen im zweiten Falle eine starke Rhodanfärbung auftrat. Daraus geht hervor, daß auf Zusatz von 8,0 g des Ferrisalzes ($FeCl_3 + 6\,H_2O$) die Ferriionen im Überschuß zugegen gewesen, so daß sie von den Humussäuren nicht gebunden worden waren.

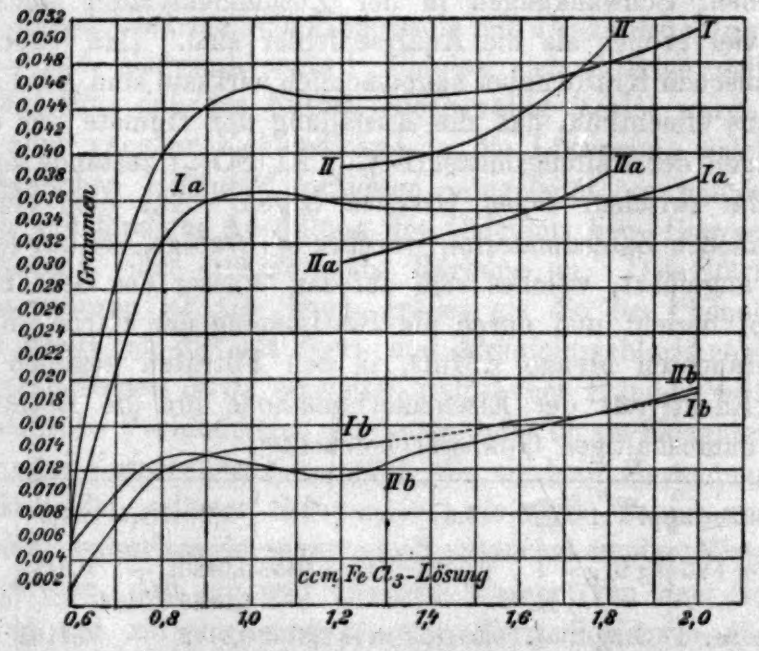
Indes sind bei der Bildung der Humate nicht nur Affinitätswirkungen tätig, da nämlich, wie die zitierten Prozentzahlen der Analysen 3a) und 3b) der Humate desselben Wassers ergeben, Schwankungen in der Zusammensetzung auftraten, die viel größer als die Analysenfehler sind. Daß jedoch die chemischen Kräfte dabei hauptsächlich wirksam sind, wird schon daraus ersichtlich, daß die Ausfällung der Humate nur durch Mengen der Fällungsmittel ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$) zustande kommt, welche zwischen engen Grenzen liegen. Aus dem ziemlich reichlichen Zahlenmaterial, worüber ich verfüge, sei nur folgendes angeführt, welches sich auf das Wasser des Sees Heinälampi bezieht und durch die Bestimmung der Farbe und der verbrauchten Menge $KMnO_4$ in den Filtraten zugleich auch die Effektivität der Eisenchloridmethode für die Entfärbung der humushaltigen Gewässer beleuchtet.

ccm $FeCl_3$-Lösung pro 1 l	Reihe Nr.	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Gewicht der Fällung in g	I.	0,0058	0,0406	0,0456	0,0450	—	0,0460	—	0,0512
pro 1 l	II.	—	—	—	0,0388	0,0418	—	0,050	—
g Fe_2O_3 in der Fällung	I.	0,00182	0,0118	0,0138	0,0142	—	0,0162	—	0,0188
pro 1 l	II.	0,0048	0,0132	0,0126	0,0116	0,0136	0,0154	0,0172	0,0190
Prozente Fe_2O_3 in der	I.	30,85	29,19	30,83	31,44	—	35,30	—	36,80
Fällung pro 1 l	II.	—	—	—	35,05	32,65	—	34,48	—
Farbe	I.	75,0	4,32	2,7	2,2	—	5,4	—	3,6
ccm Karamellösung pro	II.	50,5	6,0	3,6	2,4	3,3	4,7	5,8	4,1
250 ccm des Filtrates	III.	—	—	3,0	2,2	2,5	3,1	—	—
	IV.	—	—	—	1,4	1,8	2,1	—	—
Sauerstoffverbrauch in	I.	6,84	1,51	1,20	0,92	—	1,13	—	1,17
Grammen $KMnO_4$	II.	4,11	2,11	1,13	1,06	1,13	1,16	2,55	0,89
pro 100 l des Filtrates	III.	—	—	1,70	1,03	1,23	1,13	—	—
	IV.	—	—	—	1,20	1,06	1,28	—	—

Zur Untersuchung wurden vier Reihen von Probe (I., II., III. und IV.) mit der Ferrichloridlösung (sie enthielt wie früher 0,03 g wasserfreien Ferrichlorids pro Kubikzentimeter) ausgefällt. Die Fällung wurde wie früher gesammelt, getrocknet und eingeäschert. In dem Filtrate wurde die Farbe mittels einer Karamellösung (nach Kubel, Tiemann), und der Sauerstoffverbrauch in gewöhnlicher Weise mit $n/_{100}$ $KMnO_4$-Lösung bestimmt. Die ursprüngliche Farbe des Wassers betrug 31,8 ccm n-Karamellösung, der Verbrauch an Sauerstoff war vor den Versuchen zu 8,86 g $KMnO_4$ pro 100 l bestimmt worden. Die Tabelle auf S. 183 enthält die Ergebnisse der Untersuchung, deren Resultate außerdem durch drei Diagramme beleuchtet werden.

Diagramme: 1. für die Reihen I. und II.

I. und II. bezeichnen die Menge ausgefällten Ferrihumates.
I.a und II.a „ „ „ Humussäuren in der Fällung.
I.b und II.b „ „ „ Fe_2O_3 in der Fällung.



Trotz möglichst großer Genauigkeit in der Ausführung, sind die Resultate nicht ganz übereinstimmend ausgefallen, was zum erheblichen Teil auf die Unvollkommenheit der Methoden beruht. So war es unmöglich, beim Trocknen der Filter sowie der Fällungen eine ganz konstante Temperatur zu erreichen, was in doppelter Hinsicht auf das Gewicht einwirken konnte. Auch die Oxydationsbestimmung mit $KMnO_4$ enthält bekanntlich erhebliche Fehlerquellen, und die Farbe der Karamellösung zeigte sich unbeständig und mit der Zeit variierend.

Diagramme: 2. für die Oxydationsbestimmungen.

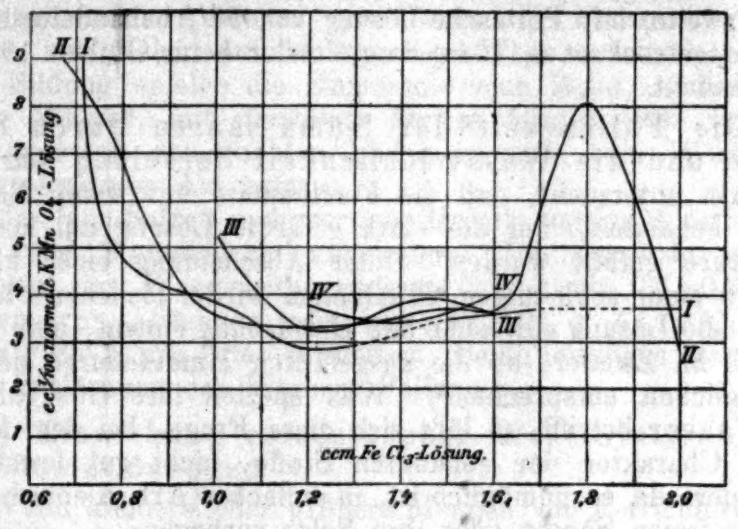
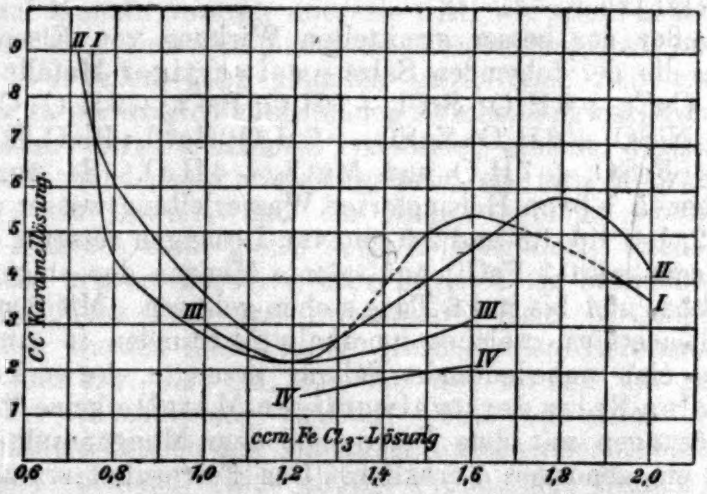


Diagramme: 3. für die Bestimmung der Farbe.



Trotzdem ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen den zugehörigen Zahlen unverkennbar. Dies kann nur in der Weise erklärt werden, daß die Humate hauptsächlich durch die chemische Affinität zustande kommen.

Die Zerlegbarkeit des Ferrihumates durch Alkalien und Alkalikarbonate wurde in der Weise quantitativ verfolgt, daß eine Eisenhumatfällung, welche bei 100° bis 110° getrocknet, einen Glühverlust von 41,34% erlitt, in noch feuchtem Zustande mit 2 prozent. Natronlauge erwärmt, gut ausgewaschen und bei der oben angegebenen Temperatur zum

konstantem Gewicht getrocknet wurde; der Glühverlust der Probe betrug, auf ihre Trockensubstanz berechnet, 19,05%. Eine zweite, mit Pottasche-Lösung von 5% behandelte Probe, welche getrocknet 0,1164 g wog, verlor beim Glühen 19,93% an Gewicht.

Die Fällbarkeit der Humussäuren durch Salzsäure und die Wasserlöslichkeit derselben wurde in der Art untersucht, daß die Ferrihumate mit wenig Natronlauge behandelt, und die stark gefärbte Lösung mit konzent. Salzsäure gefällt wurden. Unter Abscheidung einer kleinen Menge einer schleimigen, in Alkalien wieder löslichen Fällung, hellte die Lösung auf, ohne daß Entfärbung eintrat; man bleibt jedoch im Zweifel, ob die ausgefällten Humussäuren den ursprünglichen entsprechen.[1]) Was speziell ihre Löslichkeit in Wasser betrifft, so läßt sich diese Frage, bei dem kolloidalen Charakter der genannten Stoffe, nicht gut feststellen, besonders da es unmöglich ist, in einfacher Art zu entscheiden, ob die freien Säuren oder ihre Salze vorliegen.

b) Die Fällbarkeit der Humussole durch andere Metallsalze.

Außer der besser ermittelten Wirkung von Eisenchlorid wurden die der folgenden Salze zweiwertiger Metalle untersucht: $CaCl_2 + 6H_2O$; $SrCl_2 + 6H_2O$; $BaCl_2 + 2H_2O$; $CoCl_2 + 6H_2O$; $NiSO_4 + 6H_2O$; $ZnSO_4 + 7H_2O$; $HgCl_2$; $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$; $FeSO_4 + 7H_2O$ und $MnCl_2 + 4H_2O$. Es wurden je 7 Proben à 1 l von Helsingforser Wasserleitungswasser mit 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 und 2,0 ccm von Lösungen versetzt, welche pro 1 ccm mit 0,3 $FeCl_3$ äquivalente Mengen der obigen Salze enthielten, und bis auf 6 Tage stehen gelassen. Mit Ausnahme des Bleiacetates, welches innerhalb 24 Stunden in sämtlichen Proben eine unbedeutende Fällung erzeugte, bewirken die normalen Salze der zweiwertigen Metalle keine Trübung. Die Lösungen mit dem Ferro- und dem Manganosalz zeigten jedoch ein abnormes Verhalten. Das Ferrosulfat erzeugte anfangs weder Färbung noch Fällung, die Proben wurden aber allmählich dunkler, und nach 11 Tagen war ein Niederschlag entstanden, welcher den gewöhnlichen, mit Ferrichlorid erhaltenen Humaten gänzlich glich. Anscheinend war er aus löslichem, primär gebildetem Ferrohumat durch Oxydation vermittels des Luftsauerstoffs entstanden.[2]) In den Proben mit

[1]) Ohne Zweifel kann hier eine Veränderung der leicht zersetzlichen Humussäuren eintreten. Dasselbe findet wohl auch statt, wenn man das Material für die Analyse in der Art bereitet, wie es üblich gewesen ist, nämlich die Humussäuren dem Boden mit Natronlauge entzieht und dann mit Säuren ausfällt.

[2]) Diesem Vorgang, welcher den in der Natur sich abspielenden Verhältnissen entspricht, kommt ein besonderes Interesse zu, aus dem

Manganosulfat entstanden nach einigen Tagen Abscheidungen von schwarzem Manganihydroxyd, die in Form gelatinöser Bildungen vom Aussehen der *Crenothrix*-Fäden abgesetzt werden und sicher auf biologischem Wege entstanden. Bei ihrer Bildung spielen die Humussole eine Rolle, weil destilliertes Wasser, mit derselben Menge Manganosalz versetzt und sogar mit den dunklen Fäden geimpft, kein Wachstum der angegebenen Art aufwies.

Von den Salzen mehrwertiger Metalle wurden Aluminiumsulfat und Stannichlorid angewandt. Ich versetzte wieder 8 Proben des Wasserleitungswassers à 1 l mit 0,6, 0.8 . . . 2,0 ccm von Lösungen, die bzw. 12,8221 g $Al_2(SO_4)_3$ und 22,594 g $SnCl_4$ pro Liter enthielten. Beide Lösungen erzeugten unter Entfärbung des Wassers Fällungen.

c) Einwirkung verschiedener Elektrolyte auf die Ferrihumatlösungen.

Wenn kleinere oder größere Mengen von Ferrichlorid als das Optimum den Humussolen zugeführt werden, so wird die Ausfällung des Ferrihumates entweder auf Stunden, Tage, ja sogar auf Monate vertagt, oder sie tritt, wie schon angedeutet, gar nicht ein. Zuweilen findet die Abscheidung nach monatelangem Verweilen ganz plötzlich statt, ohne daß man die Ursache zu der endlich eintretenden Erscheinung erklären kann.

Solche mit Ferrichlorid versetzte, „nicht koagulierte" Humussole sind weit stärker gefärbt als das ursprüngliche Wasser, ein Beweis, daß ein Humat gebildet worden ist, obwohl letzteres nicht gleich ausfällt (koaguliert). Jedoch erreicht die braune Farbe, welche sogleich zu beobachten ist, ihre schließliche Tiefe erst in meßbarer Zeit. In einer Versuchsreihe wurden fünf Proben Helsingforser Leitungswasser à 0,5 l mit bzw. 0,2, 0,3, 0,5, 0,8 und 1,0 ccm der gewöhnlichen Ferrichloridlösung versetzt, wobei wie immer in den nicht gefällten Proben eine allmählich fortschreitende Vertiefung der Farbe stattfand. Eine gleiche Probe, eine Stunde später mit 1,0 ccm Ferrichloridlösung versetzt, zeigte aber schon nach 3 Minuten dieselbe Tiefe der Farbe, die in der 0,3 ccm-Probe der ersten Reihe schon stabil geworden war, und erst nach etwa $^1/_2$ Stunde hatte sie die dunkle Farbe der 1,0 ccm-Probe der ersten Reihe erreicht. Die Bindung der Humusstoffe durch den basischen Bestandteil des Ferrichlorids fängt also

---

Grunde nämlich, daß die mit dem durch granitischen Boden fließenden Quellwasser transportierten Ferrosalze überall mit überschüssigen Humusstoffen in Berührung kommen. Die zuerst entstandenen Ferrohumate gehen später durch den Luftsauerstoff in Ferrihumate über, aus denen dann, wie ich annehme, auf biologischem Wege die Seeerze erzeugt werden, welche in den meisten Seen in Finnland auftreten.

gleich an, wird aber erst in einiger Zeit vollendet. Dabei spielt wohl die allmählich fortschreitende Hydrolyse des Ferrichlorids eine Rolle. Irgend ein Grund für die Annahme, daß eine Humatbildung erst stattfände, und daß sich das Humat später unter Farbenvertiefung hydrolysiert, liegt bei der kleinen Eisenmenge nicht vor, da letztere, in Ferrihydroxyd umgewandelt, eine so starke Färbung nicht erzeugen könnte.

Bei der Rolle, welche die Ferrihumate in der Natur bei der Bildung der See- und Sumpferze wahrscheinlich spielen, kommt die Frage, wie und unter welchen Bedingungen Humate ausgefällt werden, ein erhebliches Interesse zu.

Von rein chemischem Standpunkte aus könnte man das Ausbleiben der Fällung bei einer ungenügenden Menge des Fällungsmittels durch die Annahme erklären, daß lösliche Doppelsalze[1]), welche das Eisen und die Alkalien bzw. Erdalkalien des Wassers enthielten, entstünden. Daß die Ausfällung auch beim Überschreiten des Optimums ausbleibt, könnte wieder auf der Bildung von basischen Ferrihumaten beruhen. Die eine wie die andere Annahme wird aber durch die Tatsache hinfällig, daß diejenigen Lösungen von nicht oder schwierig koagulierenden Ferrihumaten, welche von Ferrichloridmengen erzeugt werden, die das Fällungsoptimum entweder unter- oder übersteigen, durch kleine Zusätze verschiedener Basen, Säuren und Salzen, also durch Elektrolyte gefällt werden können.[2]) Die Untersuchung dieser Erscheinung führte bisher zu dem Ergebnis, daß ebenso wie man zur vollständigen, sogleich stattfindenden Ausfällung der Humussole ganz bestimmte, innerhalb enger Grenzen variierende Mengen des Fällungsmittels braucht, ebensowenig wird beim Über- und Unterschreiten des Fällungsoptimums die ganze Menge des gelöst gebliebenen Humates durch jede beliebig kleine Ionenmenge ausgefällt. Der Umstand, daß Salze, die wie Natriumchlorid stärker dissoziiert sind, den Koagulierungsprozeß schwieriger und unvollständiger als die starken Säuren und Basen bewirken, würde darauf hindeuten, daß es doch nicht allein der Ionenzustand ist, welcher die Ausfällung bewirkt.

Helsingfors, Laboratorium der Universität, August 1907.

---

[1]) Adolf Mayer (Landw. Versuchsst. 58, 185 (1903) gibt an, daß alle Humate sich in „einer winzig kleinen Menge" Alkali lösen, eine Erscheinung, die ich bei den von mir untersuchten Humaten nicht bestätigen konnte.

[2]) Vergl. meine ausführliche Abhandlung, S. 132—138.

Über den Einfluß von Hydroxylionen bei der Azokuppelung;

von

Gustav Heller.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann in Leipzig.)

Die Beschäftigung mit dem Anthranil gab Veranlassung zur Auffindung folgender Tatsache. Es fand sich, daß bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf eine Suspension von Anthranil in sodaalkalischer Lösung nach 24 Stunden neben den Zersetzungsprodukten der Diazolösung eine Substanz entstanden war, die sich bei näherer Untersuchung als das noch unbekannte Phenoltrisazobenzol herausstellte. Die Verbindung wurde zunächst näher charakterisiert und ihre genaue Konstitution ermittelt, worüber bereits berichtet ist.[1])

Wie war nun diese merkwürdige Tatsache zu erklären? Zunächst zeigte ein Kontrollversuch, daß beim Fehlen des Anthranils in dem Ansatz nur das bekannte Gemenge von viel Phenoldisazobenzol mit wenig Phenolazobenzol entstand. Damit schien die Mitwirkung des Anthranils festzustehen. Aber bei der geringen Ausbeute an Trisazokörper einerseits und der notwendigen starken Verdünnung andererseits ließ sich durch nachträgliche Bestimmung der unveränderten Base nicht die nötige Bilanz ziehen; denn es mußte auch berücksichtigt werden, was allerdings nicht sehr wahrscheinlich war, daß das Anthranil selbst durch Umformung das Phenol hergegeben hätte.

Es wurde dann zum Vergleich untersucht, wie sich die Diazoverbindungen aus p- und o-Toluidin gegen Anthranil unter denselben Bedingungen verhielten, aber hier konnte außer den bekannten Zersetzungsprodukten keine andere Substanz aufgefunden werden. Nun war noch die Möglichkeit gegeben, daß eine katalytische Wirkung der Base vorlag, doch schien diese Erklärung wenig annehmbar, da diese Reaktionen doch in der Regel glatter verlaufen und auch anscheinend während des ersten Tages die Hauptmenge des Produktes entstand.

Für die vollständige Lösung des Problems schien es angezeigt zu sein, weitere Bildungsweisen des Trisazokörpers zu suchen. Die Vermutung, daß derselbe sich auch aus Phenol darstellen lassen werde, erwies sich als richtig und zwar ist dazu die Anwesenheit freien Alkalis nötig. (Siehe die erwähnte Publikation.)

Nachdem dies festgestellt war, wurde zum Vergleich die Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf Methylanthroxan

[1]) Dies. Journ. [2] 76, 58.

unter denselben Versuchsbedingungen versucht und es ergab sich nun die bemerkenswerte Tatsache, daß hierbei dasselbe Phenoltrisazobenzol entsteht. Weitere Ansätze zeigten dann, daß auch bei Gegenwart von anderen Basen, wie Chinolin, der Trisazokörper sich bildet; aber es gab auch Ausnahmen, so bei Anwesenheit von Pyridin und Diäthylamin. Damit war die Mitwirkung der Basen als solche ausgeschlossen und es blieb nur als einziger Weg zur Erklärung der, daß das bei der Zersetzung der Benzoldiazoniumlösung entstehende Phenol durch die Basen in ähnlicher Weise zur Aufnahme von drei Azogruppen veranlaßt wird, wie durch freies Alkali. Damit erscheint dann die Annahme berechtigt, daß Hydroxylionen imstande sind, die Azokuppelung in einzelnen Fällen zu befördern, bezw. den weiteren Eintritt einer Azogruppe zu veranlassen.

Es ist hierbei zu bemerken, daß der Satz sich nicht verallgemeinern läßt. Im Großen und Ganzen hat bisher die hydrolytische Dissoziation als dasjenige Moment gegolten, welches für die Bildung der Azofarbstoffe von weittragendster Bedeutung ist.

So ist z. B. nachgewiesen, daß bei starker Alkalikonzentration die Kuppelungsfähigkeit sehr beeinträchtigt wird.[1]) Nach H. Goldschmidt[2]) beruht diese Erscheinung darauf, daß in der stark alkalischen Lösung die Hydrolyse des Syndiazotates und des Phenols zurückgedrängt wird. In anderen Fällen vermag sogar freies Alkali die Diazoverbindung zu zerstören. So kann man bei manchen Kuppelungen, z. B. bei dem Versuche, gewisse Formazylverbindungen darzustellen,[3]) beobachten, daß in Gegenwart von freiem Alkali beträchtliche Stickstoffentwicklung stattfindet.

Ferner wissen wir aus der Azofarbentechnik, daß in ätzalkalischer Lösung die Kuppelung manchmal in anderer Weise erfolgt. So tritt der Azorest bei der Amidonaphtolsulfosäure G (2. 8. 6) in saurer Lösung in 1, in alkalischer dagegen in 7 ein.

Durch die vorliegenden Versuche wird es nun sehr wahrscheinlich, daß diese spezifische Wirkung des Alkalis auf die Wirkung der Hydroxylionen zurückzuführen ist und es ist als erwiesen anzusehen, daß auch die elektrolytische Dissoziation in einigen Fällen bei den Kuppelungsvorgängen eine Rolle spielt.[4]) Man könnte versucht sein, die Reaktion als katalytische zu bezeichnen und sie in Parallele zu stellen mit der bekannten Umlagerung von Hyoscyamin in Atropin[5]) oder den Racemisierungserscheinungen. Definiert man den Begriff der Katalyse wie Ostwald, so kann man aber die Bildung des

[1]) Vgl. Bamberger, Ber. 28, 832. [2]) Ber. 30, 687.
[3]) Nicht publizierte Beobachtung von G. Heller.
[4]) Weitere Beispiele von Trisazoverbindungen siehe Ber. 40, 3211, 3452.
[5]) Will u. Bredig, Ber. 21, 2777 (1888).

Trisazokörpers nicht als hierhergehörig bezeichnen; es zeigte sich nämlich, daß sie an ganz bestimmte Hydroxylionenkonzentration und zwar ziemlich verdünnte gebunden ist, dann relativ glatt und sehr schnell erfolgt, aber bei größerer Konzentration fast plötzlich abbricht, um einer anderen Reaktion Platz zu machen, die noch näher untersucht werden soll.

In dem weiteren Sinne von katalytischen Erscheinungen (siehe meine Ausführungen an anderer Stelle[1]), unter die sogenannten Kontaktreaktionen läßt sich aber diese aktivierende Hydroxylionentätigkeit, die also ihre Grenze in bestimmten Konzentrationen hat, noch einreihen.

Experimenteller Teil.

12 g Anthranil wurden mit 600 g Wasser gut durchgerührt und eine Lösung von 30 g Soda in 200 g Wasser zugegeben. Die mit Eis gekühlte Flüssigkeit wurde mit einer Diazoniumlösung versetzt, welche aus 9,3 g Anilin bereitet war und nun 24 Stunden lang unter Kühlung durchgerührt. Der entstandene Niederschlag wurde dann abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat scheidet bei weiterem Stehen das bekannte Gemenge von Zersetzungsprodukten ab, dem nur wenig Phenoltrisazobenzol beigemengt ist. Aus dem Filtrat kann das Anthranil durch Ausäthern ziemlich vollständig wiedergewonnen werden und liefert bei derselben Versuchsanordnung wieder das nämliche Reaktionsprodukt. Die nähere Beschreibung desselben ist an der schon erwähnten Stelle gegeben.

Weitere Versuche zeigten dann, daß Methylanthroxan unter denselben Versuchsbedingungen wie Anthranil die gleiche Trisazoverbindung lieferte, die auch in diesem Falle nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Alkohol durch wiederholtes Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt wurde. Bei Anwendung von anderen Basen ergab sich folgendes Resultat: Chinolin, in den Ansatz der sodaalkalischen Lösung gebracht, gab beträchtliche Mengen von Phenoltrisazobenzol, welches im überschüssigem Chinolin gelöst blieb und daraus nach dem Ansäuern erhalten wurde. Bei Anwendung derselben Mengen Pyridin und Diäthylamin, die im Gegensatz zu den bisher besprochenen Basen in Wasser vollständig gelöst waren, konnte die Verbindung dagegen nicht erhalten werden, dies ist um so befremdlicher, als doch Phenol in alkalischer Lösung die Verbindung entstehen läßt. Indessen ist hier wohl die Konzentration ausschlaggebend.

Das bisher gewonnene experimentelle Material läßt nämlich darauf schließen, daß die Hydroxylionen bei dem vorliegenden Fall nur dann die Kupplung befördern, wenn sie in mäßiger Konzentration vorhanden sind; die Probe darauf be-

[1]) Ann. Chem. 332, 303.

stand in folgenden Versuchen. Eine Benzoldiazoniumchloridlösung wurde in stark verdünntes Alkali eingetragen, so daß dasselbe nur in geringem Überschuß blieb. Der Ansatz war: 9,3 g = $^1/_{10}$ mol. Anilin wurden in 100 g H_2O und $2^1/_2/_{10}$ mol. HCl diazotiert und die Flüssigkeit in eine Lösung von $^2/_{10}$ mol. NaOH in 400 g H_2O eingegossen (es waren also in 550 ccm $^1/_{20}$ mol. NaOH = 2 g Überschuß vorhanden) und zunächst mehrere Stunden lang in Eis stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurde filtriert und es zeigte sich nun, daß unter den gebildeten Produkten ebenfalls Phenoltrisabenzol in Menge von ca. $^1/_2$ g vorhanden war. Der Niederschlag wurde zuerst mit Alkohol ausgekocht und dann wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Wurden dagegen $^5/_{10}$ mol. NaOH auf die gleiche Menge Wasser angewandt, so war die Trisazoverbindung nicht mehr mit Sicherheit nachzuweisen; dasselbe Resultat wurde bei noch stärkerer Konzentration ($^{25}/_{10}$ mol. NaOH) erhalten, wobei die Abscheidung des Zersetzungsproduktes natürlich viel langsamer erfolgte.

Besser ließ sich dann der Einfluß der Hydroxylionenkonzentration verfolgen, als die Bildung des Phenoltrisazobenzols durch direkte Kupplung von 3 Mol. Benzoldiazoniumchlorid mit 1 Mol. Phenol unter denselben Konzentrationen (9,3 g Anilin, 3,1 g Phenol, 550 ccm Gesamtflüssigkeit) und veränderten Mengen überschüssigen Alkalis vollzogen wurde. Es wurde wieder mit einem Plus von 2 g NaOH begonnen. Bei Zugabe des letzten Drittels der Diazoniumlösung bildete sich sofort ein dicker, zum Teil harziger Niederschlag, der aber bald kristallinisch wurde. Nach $^1/_2$ Stunde wurde abfiltriert. Ausbeute 11 statt 13,5 g; das Produkt bestand zum großen Teile aus dem Trisazokörper.

Bei Anwendung von 4 g NaOH ging die Reaktion anscheinend noch glatter vor sich; das Produkt war direkt feinkörnig, Ausbeute und Zusammensetzung war dieselbe.

6 g NaOH, im Überschuß angewandt bei derselben Konzentration von 550 ccm Gesamtflüssigkeit, änderten den Reaktionsverlauf schon gänzlich. Die Flüssigkeit blieb zunächst vollständig klar und war nur hellrot gefärbt und der nach längerem Stehen entstandene Niederschlag, welcher nach 24 Stunden abfiltriert wurde und dessen Menge 12 g betrug, löste sich fast vollständig in heißem Alkohol und enthielt nur sehr wenig Phenoltrisazobenzol; in Alkohol ungelöst blieb eine geringe Menge Natriumsalz des Phenoltrisazobenzols. Der in Alkohol leicht lösliche Teil, welcher noch näher untersucht werden soll, scheint identisch zu sein mit dem in den beiden vorhergehenden Versuchen in untergeordneter Menge gebildeten. Bei noch steigender Konzentration der Natronlauge bleibt das Phenoltrisazobenzol sehr bald vollständig aus.

Die ganze Reaktion soll noch näher untersucht werden.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

79. Zur Kenntnis der n-amidierten heterocyclischen Verbindungen;

von

Hartwig Franzen und **R. Scheuermann.**

2. Abhandlung:[1]) Über das μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin.[2])

Man kann im allgemeinen vier verschiedene Typen von sec. as. Hydrazinen unterscheiden, die sich durch folgende Formeln darstellen lassen.

I. $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!NH_2$ wahre sec. as. Hydrazine.

II. $R.CH\!:\!N\!-\!NH_2$ Benzalhydrazine.

III. $\begin{matrix} R.CO \\ R \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!NH_2$ α-Acidyl-prim. Hydrazine.

IV. $\begin{matrix} R.CO \\ R.CO \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!NH_2$ as.-Diacidylhydrazine.

Vertreter vom Typus IV sind bis heute noch unbekannt.

Von dreien dieser Typen, von I, III und IV, lassen sich Verbindungen, die n-amidierten heterocyclischen Verbindungen, ableiten, die ebenfalls sec. as. Hydrazine sind, bei denen aber das tertiäre Stickstoffatom Glied eines Ringgebildes ist.

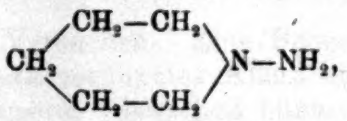
So leiten sich vom Typus I Verbindungen ab, wie z. B. das von Knorr[3]) dargestellte Piperidylhydrazin

---

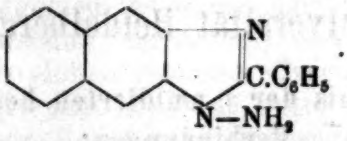
[1]) Erste Abhandlung: Dies. Journ. [2] 73, 545 (1906).

[2]) Vorliegende Abhandlung wurde schon in den „Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg", N. F. IX. Bd., S. 44 (Curtius-Festschrift) veröffentlicht.

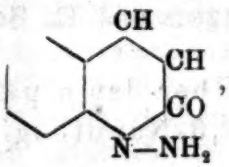
[3]) Ber. 15, 859; Ann. Chem. 221, 297.



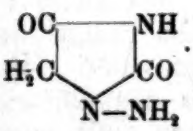
oder das vom Verfasser[1]) dargestellte μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin



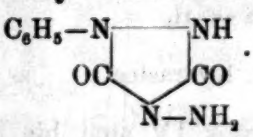
Vom Typus II leiten sich Verbindungen ab wie das von Emil Fischer[2]) aufgefundene n-Aminocarbostyril



oder das von Traube und Hoffa[3]) dargestellte Amidohydantoïn



Und vom Typus IV schließlich Verbindungen wie das von Busch[4]) bereitete 1-Phenyl-4-Aminourazol

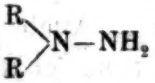


Wie ich[5]) schon früher an dem Beispiele des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins gezeigt habe, besitzen die n-amidierten heterocyclischen Verbindungen zum Teil von denen der gewöhnlichen sec. as. Hydrazine ganz abweichende Eigenschaften. Durch diese neue Arbeit werden die früher gewonnenen Resultate in allen Teilen bestätigt. Es mögen hier noch einmal die für gewöhnliche sec. as. Hydrazine charakteristischen Eigenschaften mit denen des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins und denen des in dieser Arbeit zu

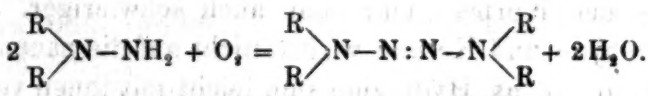
[1]) Dies. Journ. [2] 73, 545.
[2]) Ann. Chem. 221, 278.
[3]) Ber. 31, 162. [4]) Ber. 34, 2311.
[5]) Dies. Journ. [2] 73, 545.

behandelnden ganz analogen μ-p-Isopropylphenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalins zusammengestellt und verglichen werden.

Sec. as. Hydrazine (wenn hier von sec. as. Hydrazinen die Rede ist, so sind immer die gewöhnlichen sec. as. Hydrazine vom Typus I

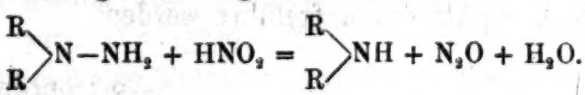


gemeint) werden leicht von Quecksilberoxyd oder anderen gelinde wirkenden Oxydationsmitteln in die entsprechenden Tetrazone übergeführt.

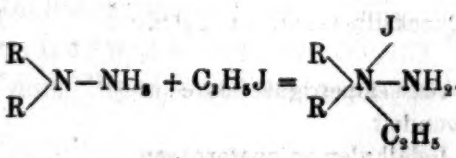


Bei μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin und Abkömmlingen desselben bleibt die Reaktion vollkommen aus. Selbst in der Hitze findet keine Einwirkung statt.

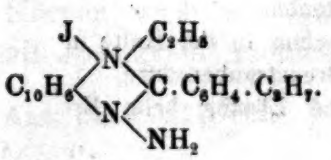
Läßt man salpetrige Säure auf sec. as. Hydrazine einwirken, so bildet sich unter Abspaltung der Amidogruppe das dem Hydrazin zugrunde liegende sec. Amin.



Diese Reaktion bleibt unter den Umständen, unter denen sie bei den sec. as. Hydrazinen eintritt, bei den neuen Körpern aus. Sec. as. Hydrazine verbinden sich sehr leicht mit Jodalkylen zu Salzen quaternärer Ammoniumbasen, den sogenannten Azoniumjodiden.



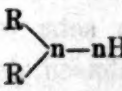
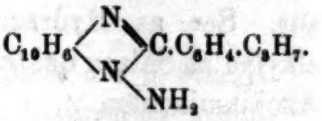
Die neuen Körper verbinden sich allerdings auch mit Jodalkylen, aber das Jodalkyl tritt nicht an das tertiäre Stickstoffatom der Hydrazinogruppe, sondern an das andere tertiäre Stickstoffatom.



Die Gründe für diese Annahme sind in der früher erwähnten Arbeit ausführlich dargelegt worden.

Die drei eben aufgeführten Reaktionen der sec. as. Hydrazine sind für diese besonders charakteristisch; sie bleiben bei dem μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin und seinen Abkömmlingen vollständig aus. Auch noch in einigen anderen Reaktionen, die aber nicht so charakteristisch sind, unterscheiden sich die neuen Körper von den sec. as. Hydrazinen.

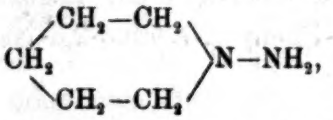
Sec. as. Hydrazine verbinden sich leicht mit aromatischen Aldehyden zu Hydrazonen; diese Kondensation tritt ebenfalls bei den neuen Körpern ein, wenn auch schwieriger. Aliphatische Aldehyde und Ketone wirken nicht auf die neuen Körper ein, während sec. as. Hydrazine sich leicht mit ihnen verbinden. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, ebenfalls wird mit Cyansäure kein Semicarbazid gebildet. Sie verbinden sich jedoch, ebenso wie die sec. as. Hydrazine, mit Phenylsenföl zu Phenylthiosemicarbaziden und mit Essigsäureanhydrid zu Acidylderivaten. Es möge an dieser Stelle noch einmal die vergleichende tabellarische Übersicht der Eigenschaften dieser beiden Verbindungsklassen aafgeführt werden.

	Sec. as. Hydrazin, 	μ-p-Isopropylphenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin, 
Wird leicht von Quecksilberoxyd zu Tetrazonen oxydiert.		Nicht.
Wird sehr leicht von salpetriger Säure in Nitrosamine verwandelt.		Nicht.
Verbindet sich mit Jodalkylen zu quaternären Azoniumverbindungen.		Nicht.
Verbindet sich mit aromatischen Aldehyden.		Ebenfalls, wenn auch schwieriger.
Verbindet sich mit aliphatischen Aldehyden.		Nicht.
Verbindet sich mit Ketonen.		Nicht.
Verbindet sich leicht schon in der Kälte in saurer Lösung mit Brenztraubensäure.		Nicht.
Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.		Nicht.

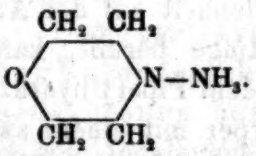
Verbindet sich leicht mit Cyansäure zu Semicarbaziden.	Nicht.
Verbindet sich mit Phenylsenföl zu Phenylthiosemicarbaziden.	Ebenfalls.
Verbindet sich mit Säureanhydriden zu Acidylderivaten.	Ebenfalls.

Man könnte nun auf die Vermutung kommen, daß die Verschiedenheit der Reaktionen dieser beiden konstitutionell so ähnlichen Körperklassen darauf beruht, daß bei dem μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin und seinen Abkömmlingen das tertiäre Stickstoffatom Glied eines Ringgebildes ist. Daß dies ohne weiteres nicht möglich sein kann, geht aus folgendem hervor:

Ludwig Knorr[1]) hat das Piperylhydrazin



in welchem das tertiäre Stickstoffatom ebenfalls das Glied eines Ringgebildes ist, eingehend untersucht und gefunden, daß es sich ganz analog den gewöhnlichen sec. as. Hydrazinen verhält. Es wird von Quecksilberoxyd schon in der Kälte zu dem entsprechenden Tetrazon oxydiert. Es wird von salpetriger Säure in das entsprechende sec. Amin verwandelt und verbindet sich mit Halogenalkylen, z. B. Jodmethyl, zu dem Methylpiperylazoniumjodid. Es verbindet sich mit Cyansäure zu dem Semicarbazid und reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Es sind dies alles Reaktionen, die das μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin nicht zeigt. Ähnlich verhält es sich mit dem von Ludwig Knorr und Henry W. Brownsdon[2]) dargestellten, dem Piperylhydrazin ganz analogen, Morpholylhydrazin,

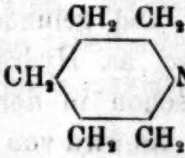
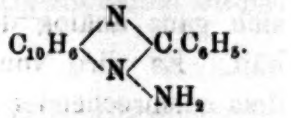


Auch dieser Körper wird von Quecksilberoxyd leicht oxydiert und gibt mit Jodalkylen Azoniumjodide; er reduziert

[1]) Ber. 15, 859; Ann. Chem. 221, 297.
[2]) Ber. 35, 4474.

Fehlingsche Lösung in der Wärme. Das Verhalten gegen salpetrige Säure wurde nicht näher untersucht. Weitere analoge Körper, wie das von Albr. Schmidt und G. Wichmann[1]) dargestellte Piperazyldihydrazin und das von Kurt Fränkel[2]) gewonnene o-Xylylenhydrazin, sind leider nicht näher untersucht worden.

Aber aus dem Vergleich der Eigenschaften des μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalins mit denen des Piperylhydrazins und des Morpholylhydrazins geht schon mit voller Deutlichkeit hervor, daß die Stellung des Stickstoffatoms in einem Ringsystem nicht der Grund der abweichenden Eigenschaften von sec. as. Hydrazinen und dem μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin sein kann. Es möge hier noch einmal eine vergleichende tabellarische Übersicht der Eigenschaften des Piperylhydrazins und des μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalins Platz finden.

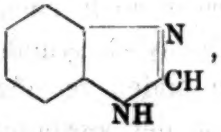
Piperylhydrazin, 	μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphtholglyoxalin, 
Wird leicht von Quecksilberoxyd zum Tetrazon oxydiert.	Nicht.
Wird von salpetriger Säure leicht in das entsprechende sec. Amin. verwandelt.	Nicht.
Verbindet sich mit Jodalkylen zu den entsprechenden Azoniumverbindungen.	Nicht.
Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.	Nicht.
Verbindet sich mit Cyansäure zum Semicarbazid.	Nicht.

Ob die Verschiedenheit auf der Anwesenheit eines zweiten Stickstoffatoms im Ringe beruht, kann vorläufig nicht entschieden werden, da dem Piperylhydrazin und dem Morpholylhydrazin analoge Körper mit einem zweiten Stickstoffatom im Kern nicht bekannt sind; diese Annahme ist aber wenig wahrscheinlich.

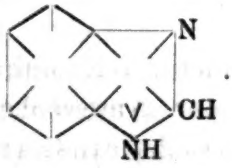
Aber auf einen anderen Umstand, den ich bisher noch

[1]) Ber. 24, 3237. [2]) Ber. 33, 2808.

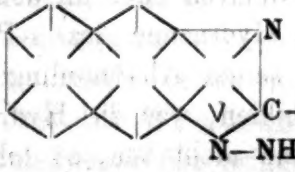
nicht besprochen habe, läßt sich ein großer Teil der Reaktionsunterschiede zurückführen. Wie das Formelbild des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins zeigt, enthält der Körper in dem Glyoxalinring eine doppelte Bindung. Die Gegenwart der doppelten Bindung allein genügt aber nicht, um die Verschiedenheiten zu erklären, sondern es muß noch eine besondere Annahme gemacht werden. Bamberger[1]) nimmt anstatt der früher allgemein gebräuchlichen Konstitutionsformel des Benzimidazols,



nach welcher im Glyoxalinkern eine wahre doppelte Bindung vorhanden ist, eine Formel an, nach welcher in dem Glyoxalinkern sechs potentielle Valenzen vorhanden sind. Dann käme dem Benzimidazol oder dem Benzoglyoxalin eine dem Naphthalin ähnliche Formel zu:



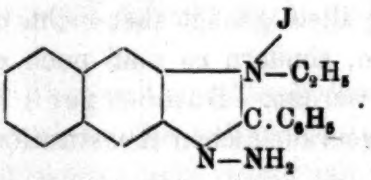
Wendet man diese Annahme auf das μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin an, so erhält man für diesen Körper folgendes Formelbild:



Aus diesem Strukturbild läßt sich nun ohne weiteres folgendes herauslesen. Der tertiäre Stickstoff ist, da seine sämtlichen fünf Valenzen abgesättigt sind, nicht mehr zu Additionsreaktionen befähigt. Hieraus folgt, daß z. B. die Addition von Jodalkylen nicht an diesem Stickstoffatom erfolgen kann, daß also die der Bildung von Azoniumverbindungen analoge Reaktion ausbleiben muß. Da aber das

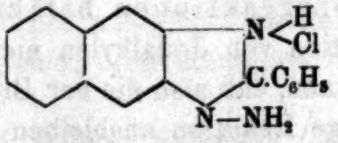
[1]) Ann. Chem. 273, 267.

μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalinden noch Jodalkylate zu bilden vermag, so muß diese Addition an dem zweiten tertiären Stickstoffatom erfolgen und dem Jodalkylate käme folgende Formel zu:



Diese Annahme wird auch noch dadurch erhärtet, daß die Hydrazone des μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins ebenfalls Jodalkylate zu bilden vermögen, während diese Reaktion bei den Hydrazonen der gewöhnlichen sec. as. Hydrazine ausbleibt. Durch die Annahme der obigen Strukturformel ist also das Ausbleiben der Azoniumreaktion vollkommen erklärt. Das Ausbleiben der Reaktion mit salpetriger Säure läßt sich ebenfalls mit Hilfe dieser Formel erklären; zu diesem Zwecke muß aber etwas weiter ausgeholt und auf die Salzbildung eingegangen werden.

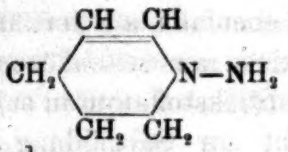
Das μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin und seine Abkömmlinge sind trotz der Anwesenheit von drei Stickstoffatomen im Molekül schwache einsäurige Basen, deren Salze schon durch Wasser hydrolysiert werden. Nach dem Formelbilde kann die Salzbildung, die ja auch eine Additionsreaktion ist, nicht an dem tertiären Stickstoffatom der Hydrazinogruppe, sondern nur an dem primären oder an dem zweiten tertiären erfolgen. Da nun die Hydrazone des μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalins und seiner Abkömmlinge mit Säuren wohlcharakterisierte Salze bilden, was die Hydrazone der gewöhnlichen sec. as. Hydrazine nicht tun, so folgt daraus, daß die Salzbildung nur an dem zweiten tertiären Stickstoffatom erfolgen kann. Das Formelbild des salzsauren μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin ist also in folgender Weise zu schreiben:



In der früher erwähnten Arbeit wurde hieraus weiter die Schlußfolgerung gezogen, daß die Salzbildung bei gewöhnlichen

sec. as. Hydrazinen ebenfalls am tertiären Stickstoffatom und bei primären Hydrazinen am sekundären Stickstoffatom erfolge und daß das primäre Stickstoffatom in substituierten Hydrazinen im allgemeinen nicht zur Salzbildung befähigt sei. Nimmt man nun an, daß bei der Wechselwirkung zwischen Natriumnitrit und salzsauren Hydrazinen zunächst eine Bildung von salpetrigsaurem Hydrazin vorausgeht, so muß beim μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin die Salzbildung nach dem vorher Gesagten natürlich am zweiten tertiären Stickstoffatom erfolgen und die salpetrige Säure kann dann weiter nicht auf die primäre Aminogruppe einwirken. Bei der Wechselwirkung von salzsaurem μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin und Natriumnitrit in wäßriger Lösung bildet sich zunächst das salpetrigsaure Salz; dieses wird aber sofort, da die Base ja eine schwache Base und die salpetrige Säure eine schwache Säure ist, von dem Wasser vollkommen hydrolysiert und das μ-Phenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin, welches in Wasser unlöslich ist, fällt unverändert wieder aus. Die Annahme, daß vor der Wechselwirkung zwischen primären und sekundären Amidogruppen und salpetriger Säure eine Bildung von salpetrigsaurem Salz eintritt, hat vieles für sich, da ja Curtius an manchen Beispielen gezeigt hat, daß die salpetrigsauren Salze vieler primärer und sekundärer Amine ganz beständige Körper sind. Ganz analog wie das Ausbleiben der Wechselwirkung zwischen μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin und salpetriger Säure kann auch die Nichtbildung von Semicarbaziden erklärt werden, wenn man die Annahme einer vorhergehenden Bildung eines cyansauren Salzes macht. Auch diese Annahme hat vieles für sich, da sich ja bei der Wechselwirkung zwischen Chlorammonium und Kaliumcyanat das primär gebildete cyansaure Ammonium erst sekundär in Harnstoff umlagert.

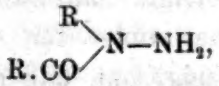
Daß der doppelten Bindung im Glyoxalinkern, wenn man eine solche annehmen will, ein derartig veränderter Einfluß zukommt, ist wenig wahrscheinlich, wie auch schon weiter oben gesagt. Leider kann dies vorläufig nicht durch Tatsachen erhärtet werden, da dem Piperyl- oder Morpholylhydrazin analoge Körper von etwa der Konstitution



noch nicht bekannt sind.

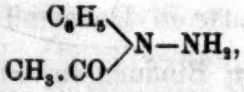
Wie man sieht, kann mit der Annahme von sechs potentiellen Valenzen im Glyoxalinkern das Ausbleiben von drei für gewöhnliche sec. as. Hydrazine charakteristischen Reaktionen, Bildung von Azoniumverbindungen, Reaktion mit salpetriger Säure und Bildung von Semicarbaziden bei dem μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin vollkommen erklärt werden. Es erübrigt nun noch das Ausbleiben der Tetrazonbildung und das Verhalten gegenüber Ketonen und aliphatischen Aldehyden zu erklären.

Wenn man das Benzimidazol oder das Benzoglyoxalin als solches betrachtet, so findet man, daß es saure Eigenschaften besitzt. So lösen sich das Benzimidazol und manche seiner Abkömmlinge schon in wäßrigen Alkalien. Das μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin läßt sich deshalb in gewisser Weise auch mit α-Acidylhydrazinen,

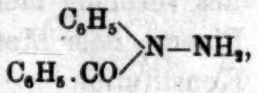


vergleichen und man kann a priori erwarten, manche Eigenschaften dieser Körperklasse bei dem μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin wiederzufinden und dies ist in der Tat der Fall.

Leider sind die α-Acidylhydrazine nicht so eingehend untersucht, um einen vollständigen Vergleich durchführen zu können; aber die bisher bekannten Tatsachen genügen vollkommen, um die Verschiedenheiten und Ähnlichkeiten hervorzuheben. Das α-Acetylphenylhydrazin,



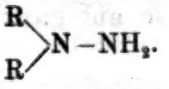
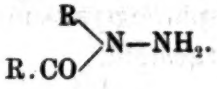
ist von H. von Pechmann und Paul Runge[1]) und von O. Widman[2]), das α-Benzoylphenylhydrazin,



[1]) Ber. 27, 1693. [2]) Ber. 27, 2964.

von A. Michaelis und Fr. Schmidt[1]) untersucht worden. Es möge zuerst ein Vergleich der Eigenschaften der wahren sec. as. Hydrazine mit denen der α-Acidylhydrazine folgen. Die Angaben beziehen sich fast ausschließlich auf das α-Benzoylphenylhydrazin, da dieses am eingehendsten untersucht worden ist.

Sekundäre as. Hydrazine werden leicht von Quecksilberoxyd zu Tetrazonen oxydiert, α-Acidylhydrazine nicht. α-Acidylhydrazine verbinden sich ebenso wie sec. as. Hydrazine leicht mit aromatischen Aldehyden und mit Ketonen, sie werden von salpetriger Säure in die entsprechenden sec. Amine verwandelt, verbinden sich mit Cyansäure und mit Phenylsenföl und bilden mit Säureanhydriden Acidylderivate. Fehlingsche Lösung wird wie bei den sec. as. Hydrazinen beim Erwärmen reduziert. Das Verhalten gegen aliphatische Aldehyde, Brenztraubensäure und Jodalkyle ist nicht untersucht worden.

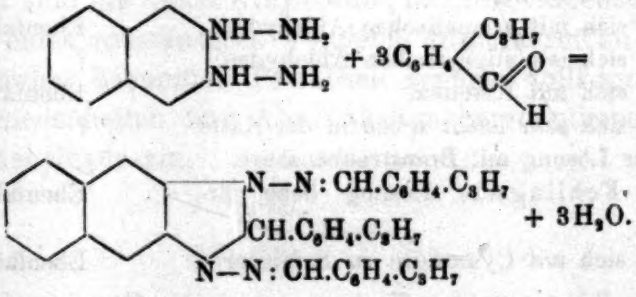
sec. as. Hydrazine, 	α-Acidylhydrazine, 
Wird leicht von Quecksilberoxyd zu Tetrazonen oxydiert.	Nicht.
Wird leicht von salpetriger Säure in sec. Amine verwandelt.	Ebenfalls.
Verbindet sich mit Jodalkylen zu quaternären Azoniumverbindungen.	?
Verbindet sich mit aromatischen Aldehyden.	Ebenfalls.
Verbindet sich mit aliphatischen Aldehyden.	?
Verbindet sich mit Ketonen.	Ebenfalls.
Verbindet sich sehr leicht schon in der Kälte in saurer Lösung mit Brenztraubensäure.	?
Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen.	Ebenfalls.
Verbindet sich mit Cyansäure zu Semicarbaziden.	Ebenfalls.
Verbindet sich mit Phenylsenföl zu Phenylthiosemicarbaziden.	Ebenfalls.
Verbindet sich mit Säureanhydriden zu Acidylderivaten.	Ebenfalls.

[1]) Ber. 20, 43.

Was das Verhalten gegen Jodalkyle anbelangt, welches leider nicht untersucht worden ist, so kann man wohl aus den übrigen Eigenschaften schließen, daß es ebenfalls Azoniumverbindungen zu bilden vermag. Dann bleibt als charakteristischer Unterschied zwischen wahren sec. as. Hydrazinen und α-Acidylhydrazinen nur der übrig, daß letztere keine Tetrazone zu bilden vermögen. Dieser Unterschied war auch der einzige, abgesehen von dem Verhalten gegen aliphatische Aldehyde und gegen Ketone, der uns noch zwischen den wahren as. sec. Hydrazinen und dem μ-Phenyl-n-Amino-2,3Naphthoglyoxalin zu erklären blieb; er läßt sich aus der sauren Natur des Glyoxalinringes herleiten. Die Erklärung des abweichenden Verhaltens gegen Aldehyde und Ketone muß weiteren Versuchen überlassen bleiben.

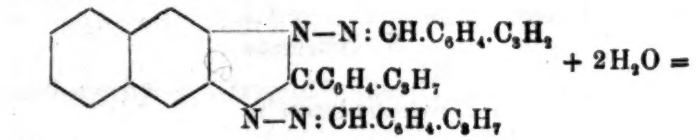
Das von uns dargestellte μ-p-Isopropylphenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin gleicht nun in allen seinen Eigenschaften vollkommen dem schon früher beschriebenen und weiter oben hauptsächlich besprochenen μ-Phenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin. Der Körper wurde auf ganz analoge Weise dargestellt.

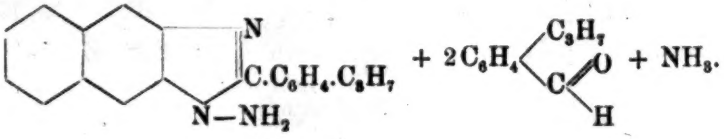
Durch Kondensation von 2,3-Naphthylendihydrazin mit drei Mol. p-Isopropylbenzaldehyd entsteht das Di-p-Isopropylbenzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Diamino-2,3-Naphthodihydroglyoxalin:



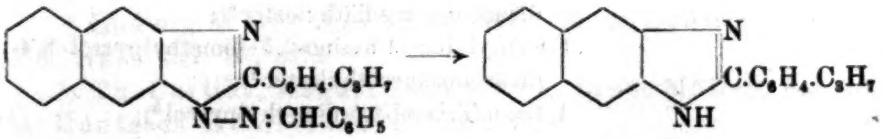
Es ist dies ein gelber, schwer löslicher Körper von wenig hervorstechenden Eigenschaften.

Aus diesem Körper entsteht durch Hydrolyse und Abspaltung von Ammoniak und Cuminaldehyd das μ-p-Isopropylphenyl-n-Amino-2,3-Naphthoglyoxalin:



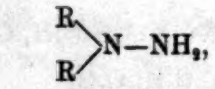


Das Glyoxalinderivat ist eine einsäurige Base, deren Salze schon durch Wasser hydrolysiert werden. Die Salze sind schwach gelb gefärbt. Der Körper gibt mit Essigsäureanhydrid ein Monoacydylderivat und beim Kochen mit Phenylsenföl ein Phenylthiosemicarbazid. Quecksilberoxyd wirkt auf den Körper nicht ein, selbst nicht bei stundenlangem Kochen in alkoholischer Lösung. Er verbindet sich mit aromatischen Aldehyden zu Hydrazonen, dagegen nicht mit aliphatischen Aldehyden und mit Ketonen. Er bildet kein Semicarbazid und salpetrige Säure wirkt in wäßriger Lösung nicht ein. Mit Jodalkylen entstehen quaternäre Ammoniumbasen. Die Hydrazone mit aromatischen Aldehyden geben mit Mineralsäuren gut charakterisierte Salze und mit Jodalkylen quaternäre Ammoniumbasen. Unterwirft man das Benzylidenhydrazon der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, so entsteht das dem Körper zugrunde liegende μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin neben Benzylamin, Dibenzylamin und Ammoniak.

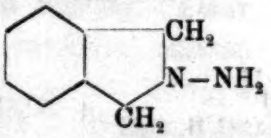


Es ist dies ein farbloser gut kristallisierender Körper, dessen Salze intensiv gelb gefärbt sind.

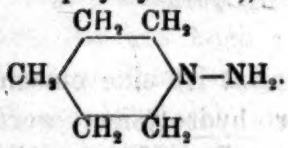
Zum Schlusse möchte ich noch eine Zusammenstellung der bis jetzt dargestellten n-amidierten heterocyclischen Verbindungen, soweit sie mir bekannt geworden sind, geben, und zwar geordnet nach der Ableitung von den am Anfang der Arbeit gegebenen Typen der sec. as. Hydrazine.



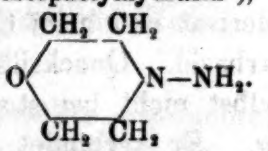
o-Xylylenhydrazin [1],



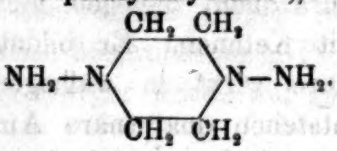
Piperylhydrazin [2],



Morpholylhydrazin [3],



Piperazyldihydrazin [4],



n-Amino-2,5-dimethylpyrrol [5]) und Abkömmlinge:

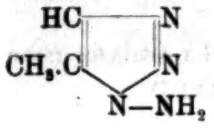
n-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester [5]);
n-Bis[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure [6]);
n-Phenylhydrazidooxalamid-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester [7]);
Malonyl-bis-[1-amino-2,5-dimethylpyrrol-3-4-dicarbonsäurediäthylester [8]);
Succinyl-bis-[1-amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureäthylester [8]);
1,1-n-n-Triazol-2,5-dimethylpyrrol [9]);

---

[1]) Karl Fränkel, Ber. 33, 2808.
[2]) Ludwig Knorr, Ber. 15, 859; Ann. Chem. 221, 297.
[3]) Ludwig Knorr u. Henry w. Brownsdon, Ber. 35, 4474.
[4]) Albr. Schmidt u. G. Wichmann, Ber. 24, 3237.
[5]) Bülow, Ber. 35, 4311.
[6]) Bülow u. Santermeister, Ber. 37, 2697.
[7]) Bülow, Ber. 37, 2424.
[8]) Bülow u. Weidlich, Ber. 39, 3372.
[9]) Bülow, Ber. 39, 4106.

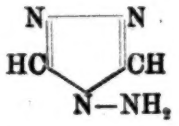
1,1-n-n-Triazol-2,5-dimethylpyrroldicarbonsäureester.[1])

1-Amido-5-methyl-2,3-triazol[2]) und Abkömmlinge:



1-Amido-5-methyl-2,3-triazol-4-carbonsäure[2]);
1-Amido-5-methyl-2,3-triazol[2]);
1-Anilido-5-methyl-2,3-triazol-4-carbonsäure[2]);
1-Methylanilido-5-methyl-2,3-triazol-4-carbonsäure[2]);
Semicarbazon des 1-Carbamid-4-Acetyl-5-methyl-2,3-triazol.[2])

1-n-Amido-3,4-triazol[3]) und Abkömmlinge:



1-n-Amido-3,4-triazol-2.5-dicarbonsäure[3]);
1-n-Amido-2,5-dimethyl-3,4-triazol (dimetiltetrazolina)[4])[5]) (sym. Dimethyldihydrotetrazin);
1-n-Amido-2,5-diäthyl-3,4-triazol (sym-Diäthyldihydrotetrazin)[5]);
1-n-Amido-2,5-diphenyl-3,4-triazol (sym. Diphenyldihydrotetrazin, Diphenylisodihydrotetrazin)[5])[6])[7]);
1-n-Anilido-2,5-diphenyl-3,4-triazol (sym. Triphenyldihydrotetrazin)[7]);
1-n-Amido-2,5-dibenzyl-3,4-triazol (sym. Dibenzyldihydrotetrazin, Dibenzylisodihydrotetrazin)[7])[8]);
1-n-Amido-2,5-Ditolyl-3,4-triazol (Ditolylisodihydrotetrazin)[9]);
1-n-Amido-2,5-difuryl-3,4-triazol[9]);
1-n-Amido-2,5-di-p-Bromphenyl-3,4-triazol (sym. Di-p-Bromphenyldihydrotetrazin)[9]);

---

[1]) Ludwig Wolff, Ann. Chem. **325**, 129, u. Ludwig Wolff u. A. A. Hall, Ber. **36**, 3612.

[2]) Th. Curtius, August Darapsky u. Ernst Müller, Ber. **40**, 815; Hantzsch u. Silberrad, Ber. **33**, 58.

[3]) Guido Pellizzari, Re. R. Acc. d. Linc. **1899**, S. 330.

[4]) Georg Dedichen, Neue Synthesen in der Tetrazin- u. Triazolgruppe, Christiania 1902, bei Jakob Dybwad.

[5]) Pinner, Ann. Chem. **297**, 266.

[6]) Stollé u. Bambach, dies. Journ. [2] **74**, 13.

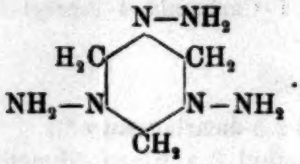
[7]) Georg Dedichen, Neue Synthesen in der Tetrazin- u. Triazolgruppe, Christiania 1902, bei Jakob Dybwad.

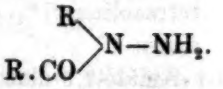
[8]) Pinner, Ann. Chem. **298**, 22.

[9]) Stollé u. Weindel, dies. Journ. [2] **74**, 1.

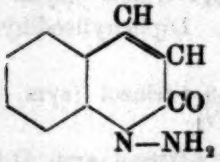
1-n-Anilido-2,5-di-p-Bromphenyl-3,4-triazol [1]);
1-n-Amido-2,5-diisobutyl-3,4-triazol (sym. Diisobutyldihydrotetrazin) [2]);
1-n-Amido-2,5-dipropyl-3,4-triazol (sym. Dipropyldihydrotetrazin) [3]);
1-n-Amido-2,5-diisopropyl-3,4-triazol (sym. Diisopropyldihydrotetrazin). [4])

Triaminotrimethylentriamin [5]),



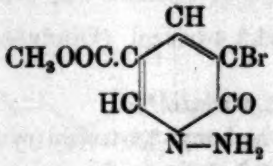


Aminocarbostyril [6]) und Abkömmlinge:



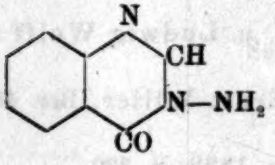
Aminohydrocarbostyril [6]);
Äthylaminohydrocarbostyril.

1-Amino-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäure [7]) und Abkömmlinge:



3,3'-Dibrom-1,1'-dipyridonyl-5,5'-dicarbonsäuremethylester. [7])

1-Keto-2-amido-dihydrochinazolin [8]) und Abkömmlinge:

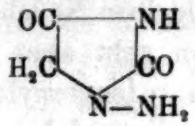


1-Keto-2-phenylamidodihydrochinazolin. [8])

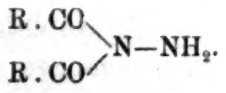
---

[1]) Stollé u. Weindel, dies. Journ. [2] 74, 1.
[2]) Stollé u. Hille, dies. Journ. [2] 69, 483.
[3]) Stollé u. Zinsser, dies. Journ. [2] 69, 498.
[4]) Stollé u. Gutmann, dies. Journ. [2] 69, 498.
[5]) P. Duden u. M. Scharff, Ann. Chem. 288, 218.
[6]) E. Fischer u. Kugel, Ann. Chem. 221, 278, 282.
[7]) H. v. Pechmann u. W. H. Mills, Ber. 37, 3836.
[8]) C. Thode, dies. Journ. [2] 69, 92.

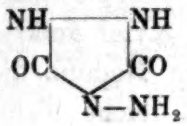
Amidohydantoin[1]) **und Abkömmlinge:**



Phenylthioamidohydantoin[1]);
Methylthioamidohydantoin.[1])



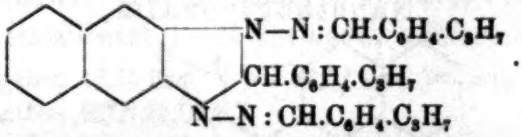
1-n-Aminourazol[2]) [4]) **und Abkömmlinge:**



Phenylanilidourazol (Diphenylurazin[3]) [4]) [5]);
1-Phenyl-4-methylphenylaminourazol[4]);
1-Phenyl-3-methoxy-4-anilido-5-triazolon[4]);
1-Phenyl-4-aminourazol (Phenylurazin)[4]);
1-Phenyl-4-anisidourazol[6]);
1-Anisyl-4-anilidourazol[6]);
1-α-Naphthyl-4-aminourazol[6]);
1-β-Naphthyl-4-aminourazol[6]);
1-Phenyl-4-amino-5-thiourazol[6]);
1-Phenyl-4-anilido-5-thiourazol[6]);
Phenyl-p-toluidothiourazol[6]);
p-Tolylanilidothiourazol.[6])

Experimenteller Teil.

Di-p-Isopropylbenzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Diamido-2,3-Naphthodihydroglyoxalin,



10 g 2,3-Naphthylendihydrazin und 500 ccm 95 prozent. Alkohol werden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und zu der siedenden Flüssigkeit langsam etwas mehr als die berechnete Menge (ca. 30 g) p-Isopropylbenzaldehyd hinzu-

---

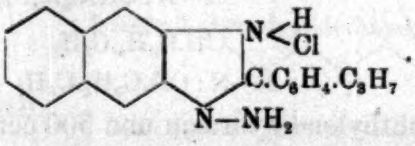
[1]) Wilh. Traube u. E. Hoffa, Ber. **31**, 162.
[2]) Curtius, dies. Journ. [2] **52**, 454.
[3]) Pinner, Ber. **21**, 1225.
[4]) Busch, Ber. **34**, 2311.
[5]) Rupe u. Gebhardt, Ber. **32**, 16.
[6]) Busch u. Grohmann, Ber. **34**, 2320.

tropfen gelassen. Zunächst scheidet sich das Dihydrazon des 2,3-Naphthylendihydrazins als feiner, aus hellgelben Nadeln bestehender Niederschlag aus; das Dihydrazon geht aber bald unter Anlagerung eines weiteren Moleküls p-Isopropylbenzaldehyds in das schmutziggelbe Di-p-Isopropylbenzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-diamido-2,3-Naphthodihydroglyoxalin über. Ist die Reaktionsmasse ganz homogen geworden, läßt man abkühlen, saugt ab, wäscht mit Alkohol nach und trocknet im Vakuumexsikkator. Zur Reinigung wird der Körper mehrmals mit Alkohol ausgekocht und schließlich aus Xylol umkristallisiert. Man erhält ihn so in feinen gelben Nadeln, die bei 220° schmelzen. Der Körper ist relativ leicht löslich in siedendem Benzol, Toluol und Xylol; schwer löslich in Ligroïn, Essigäther und Alkohol, leichter löslich in Amylalkohol; 1 g löst sich in ca. 120 ccm siedendem Amylalkohol; unlöslich in Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe.

0,1676 g gaben 0,5106 g CO_2 und 0,110 g H_2O.
0,1706 g gaben 15 ccm N bei 24° und 766 mm.

	Berechnet für $C_{40}H_{42}N_4$:	Gefunden:
C	82,97	83,09 %
H	7,32	7,35 „
N	9,71	9,94 „
	100,00	100,38

Salzsaures μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin,



10 g Di-p-Isopropylbenzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Diamido-2,3-Naphthodihydroglyoxalin werden in 200 ccm Eisessig suspendiert, mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und das Ganze in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler so lange zum Sieden erhitzt, bis alles mit dunkelrotbrauner Farbe in Lösung gegangen ist. Bei dieser Behandlung des Hydrazons mit konzentrierter Salzsäure spaltet sich neben 1 Mol. Isopropylbenzaldehyd 1 Mol. Ammoniak ab. Das Ammoniak kann man in Form von Salmiak gewinnen, wenn man die Reaktions-

flüssigkeit erkalten läßt; der Salmiak scheidet sich dann in glänzenden Kristallen (Oktaëdern?) ab.

0,246 g gaben 0,6586 g AgCl.

	Berechnet für NH_4Cl:	Gefunden:
Cl	66,23	66,15 %.

Um ein weiteres Mol. p-Isopropylbenzaldehyd abzuspalten, wird die dunkle Flüssigkeit langsam zu 500 ccm siedender 10 prozent. Salzsäure hinzufließen gelassen.

Zur quantitativen Bestimmung des abgespaltenen Aldehyds werden die übergehenden Dämpfe in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen und das ausgeschiedene p-Isopropylbenzaldazin gewogen.

Erhalten 3,9 g. Berechnet 3,9 g p-Isopropylbenzaldazin.

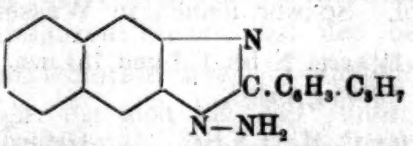
Beim Kochen mit der 10 prozent. Salzsäure scheidet sich nach längerer Zeit das salzsaure Salz als gelbbraune Flocken ab; sie werden nach dem Erkalten abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 5,8 g. Zur Reinigung wird das rohe Salz, gelöst in möglichst wenig salzsäurehaltigem Alkohol, wiederholt mit Tierkohle gekocht.

Das so gewonnene μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin kristallisiert aus Alkohol in schön ausgebildeten, gelblichweißen Nadeln, die bei 249° unter Zersetzung schmelzen. 1 g löst sich in ca. 30 ccm siedendem Alkohol; schwer löslich ist die Substanz in Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, Ligroïn, Äther und Wasser. Aus Essigsäure, worin es ebenfalls schwer löslich ist, kristallisiert es in farblosen glänzenden Blättchen.

0,1466 g gaben 15,25 ccm N bei 12,5° und 764 mm.
0,1826 g gaben 0,0774 g AgCl.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2Cl$:	Gefunden:
N	12,47	12,38 %
Cl	10,50	10,47 „.

μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin,



Zur Darstellung der freien Base wird das reine salzsaure Salz in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und diese

Lösung unter kräftigem Umschütteln in viel verdünnte wäßrige Ammoniakflüssigkeit eingetragen. Die freie Base scheidet sich als nahezu weißer voluminöser Niederschlag ab, der abgesaugt, ausgewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Das μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin kristallisiert aus Alkohol in schmutzigweißen Blättchen, die bei 265° unter vorherigem Sintern schmelzen. 1 g Base löst sich in ca. 180 ccm siedendem Alkohol. In Aceton, Chloroform, Toluol und Xylol ist es leichter löslich als in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Ligroïn und Äther. Unlöslich in Wasser.

0,1572 g gaben 0,4594 g CO_2 und 0,089 g H_2O.
0,1672 g gaben 20,3 ccm N bei 16,5° und 762,5 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{19}N_3$:	Gefunden:
C	79,67	79,70 %
H	6,35	6,34 „
N	13,98	14,17 „.
	100,00	100,21.

Schwefelsaures μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin, $(C_{20}H_{19}N_3)_2H_2SO_4$.

Zur Darstellung des Sulfates werden 2 bis 3 g freie Base in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und unter Rühren in etwa 500 ccm sehr verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Das Sulfat scheidet sich als gelblichweißer flockiger Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Auswaschen im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Der Körper bildet, aus Alkohol umkristallisiert, schwachgelbe, glänzende Nadeln, die bei 135° sintern, alsdann langsam zu einer gelben bis gelbbraunen, breiartigen Masse zusammenschmelzen, die bei weiterem Erhitzen auf 295° nicht klar wird. 1 g löst sich in ca. 125 ccm siedendem Alkohol. Schwer löslich in Wasser.

0,1524 g gaben 15,9 ccm N bei 17° und 754 mm.
0,1512 g gaben 0,0505 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{40}H_{40}O_4N_6S$:	Gefunden:
N	12,02	12,00 %
S	4,57	4,57 „.

Salpetersaures μ-p-Isopropylphenyl-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin, $C_{20}H_{19}N_3, HNO_3$.

3 g freie Base werden in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und unter Umschütteln in 600 ccm stark verdünnte Salpetersäure eingetragen. Das Salz scheidet sich sofort als gelblichweißer, voluminöser Niederschlag aus. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Gelblichweiße, feine Nadeln, die bei 161° unter Gasentwicklung schmelzen. 1 g löst sich in ca. 90 ccm siedendem Alkohol.

0,1570 g gaben 20,9 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_4O_3$:	Gefunden:
N	15,41	15,32 %.

Pikrinsaures μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin, $C_{20}H_{19}N_3, C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Das Salz scheidet sich direkt aus beim Zusammengießen der heißen alkoholischen Lösungen von äquimolekularen Mengen der freien Base und Pikrinsäure. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es kleine, grünlichgelbe Nädelchen, die bei 223° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, Chloroform, Äther, Benzol und Ligroïn.

0,1526 g gaben 21,5 ccm N bei 20° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{22}N_6O_7$:	Gefunden:
N	15,84	15,99 %.

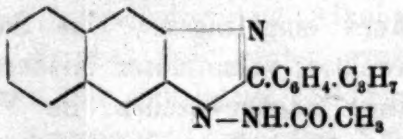
Platinchlorwasserstoffsaures μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin, $(C_{20}H_{19}N_3)_2H_2PtCl_6$.

Das Salz fällt sofort als lehmgelber Niederschlag aus beim Zusammengießen einer heißen, konzentrierten alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes und der berechneten Menge 10 prozent. Platinchloridlösung. Lehmgelbe, mikroskopisch feine Kriställchen, die sich bei 240° unter Schwärzung zersetzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Solventien.

0,2418 g gaben 0,0468 g Pt.

	Berechnet für $C_{40}H_{40}N_8Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt	19,24	19,21 %.

Monoacetyl-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin,

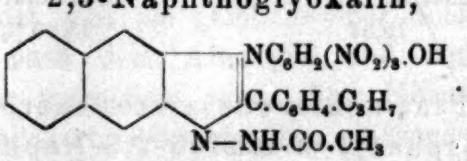


2 g freie Base werden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sie allmählich in Lösung geht. Das Reaktionsprodukt wird dann mehrmals, zur Entfernung des Essigsäureanhydrids, mit Alkohol abgedampft und der Rückstand in ca. 300 ccm Wasser unter Umschütteln eingetragen; das Acetylderivat scheidet sich als weiße, flockige Masse ab, die abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Feine, farblose, verfilzte Nadeln, die bei 248° schmelzen. Schwer löslich in Äther und Ligroïn, leichter in Alkohol, Aceton und Chloroform.

0,1740 g gaben 19,05 ccm N bei 21° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{21}N_3O$:	Gefunden:
N	12,28	12,29 %.

Pikrinsaures Acetyl-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin,

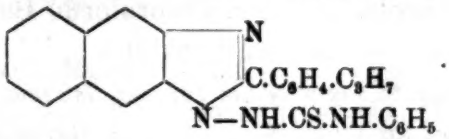


Das Salz scheidet sich direkt aus beim Zusammengießen heißer alkoholischer Lösungen äquimolekularer Mengen des Acetylderivates und Pikrinsäure. Kleine schwefelgelbe Nadeln, die bei 270° schmelzen. 1 g löst sich in ca. 10 ccm siedendem Alkohol.

0,1458 g gaben 18,9 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{28}H_{24}O_8N_6$:	Gefunden:
N	14,71	14,79 %.

Phenylthiosemicarbazid des μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins,



2 g freie Base werden mit einem Überschuß von Phenylsenföl und 50 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Hälfte eingedampft; das Phenylthiosemicarbazid scheidet sich zum Teil in schön ausgebildeten Prismen, zum Teil in derben quadratischen Tafeln aus. Schmelzp. 70°.

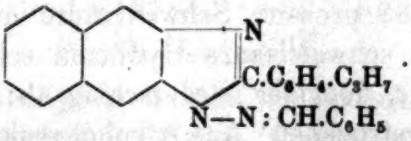
0,1526 g gaben 17,5 ccm N bei 19° und 748,5 mm.
0,2170 g gaben 0,1163 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_4S$:	Gefunden:
N	12,87	12,98 %
S	7,34	7,36 „ .

Einwirkung von Kaliumcyanat auf μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin.

0,5 g salzsaures μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin wurden in 25 ccm siedendem Alkohol gelöst und unter Umschütteln in eine Auflösung von 0,5 g Kaliumcyanat in 100 ccm Wasser eingetragen. Es fiel sofort ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt, nachgewaschen un getrocknet wurde. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigte der Körper den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des freien μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins.

Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin,



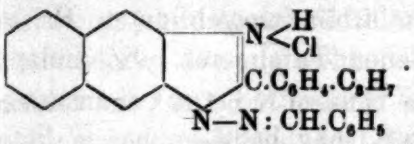
3 g freie Base werden mit 5 g Benzaldehyd und 200 ccm 95 prozent. Alkohol 13 Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei das Glyoxalinderivat allmählich in Lösung geht. Die Lösung wird dann auf ein Fünftel eingedampft; beim Erkalten kristallisiert

das Hydrazon in schön ausgebildeten, gelben Prismen, die bei 151° schmelzen. 1 g löst sich in ca. 25 ccm siedendem Alkohol. Relativ leicht löslich in Chloroform, Benzol und Toluol, schwer in Aceton, Äther und Ligroïn.

0,1510 g gaben 14,5 ccm N bei 19° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{23}N_3$:	Gefunden:
N	10,82	10,86 %.

Salzsaures Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin,



1 g Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin wird in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und in 500 ccm 8 prozent. Salzsäure unter Umschütteln eingetragen. Das salzsaure Hydrazon scheidet sich sofort als gelblichweißer, flockiger Niederschlag ab; abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Gelblichweiße, schön ausgebildete Nadeln, die bei 244° unter Braunfärbung schmelzen. 1 g löst sich in ca. 10 ccm siedendem Alkohol.

0,1586 g gaben 13,4 ccm N bei 19° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_3Cl$:	Gefunden:
N	9,88	9,94 %.

Schwefelsaures Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin, $(C_{27}H_{23}N_3)_2H_2SO_4$.

1 g Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin wird in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und in 500 ccm 8 prozent. Schwefelsäure unter Umschütteln eingetragen; das schwefelsaure Hydrazon scheidet sich sofort als gelblichweißer, flockiger Niederschlag ab; abgesaugt, nachgewaschen und getrocknet. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet der Körper aus feinen Nadeln bestehende, gelbliche Kristallaggregate. 1 g löst sich in ca. 5 ccm siedendem Alkohol. Der Körper schmilzt bei 150° zu einer breiartigen Masse zusammen; sie wird bei weiterem Erhitzen bis auf 295° nicht klar.

0,1694 g gaben 14,4 ccm N bei 20° und 759 mm.

	Berechnet für $C_{54}H_{48}N_6SO_4$:	Gefunden:
N	9,61	9,78 %.

Salpetersaures Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin, $C_{27}H_{23}N_3$, HNO_3.

1 g Benzylidenhydrazon wird in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und in 500 ccm 8 prozent. Salpetersäure unter Umschütteln eingetragen. Das salpetersaure Hydrazon scheidet sich sofort als gelblichweißer, flockiger Niederschlag ab; abgesaugt, nachgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Gelblichweiße Nadeln, die bei 160° unter Gasentwicklung schmelzen. 1 g löst sich in ca. 5 ccm siedendem Alkohol.

0,128 g gaben 14,0 ccm N bei 17° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{24}N_4O_3$:	Gefunden:
N	12,41	12,60 %.

Pikrinsaures Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin, $C_{27}H_{23}N_3$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Das Salz scheidet sich sofort aus beim Zusammengießen der heißen alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen des Hydrazons und Pikrinsäure. Aus Alkohol umkristallisiert, gelbe, glänzende, schön ausgebildete Nadeln, die bei 228° schmelzen.

0,1680 g gaben 20,1 ccm N bei 19° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{33}H_{26}N_6O_7$:	Gefunden:
N	13,62	13,76 %.

Platinchlorwasserstoffsaures Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin, $(C_{27}H_{23}N_3)_2H_2PtCl_6$.

1 g Benzylidenhydrazon wird in 50 ccm Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Platinchlorwasserstoffsäure versetzt; das Salz fällt sofort als gelbroter Niederschlag aus. Zersetzt sich bei 243° unter Braunfärbung und Gasentwicklung. Läßt sich nicht umkristallisieren, weshalb die Analysenzahlen nicht besonders gut stimmen.

0,2130 g gaben 0,038 g Pt.

	Berechnet für $C_{54}H_{48}N_6Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt	16,39	15,5 %.

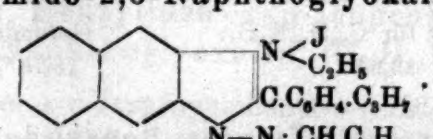
Einwirkung von Salzsäure auf Benzylidenbenzylphenylhydrazon.

1,5 g Benzylidenbenzylphenylhydrazon wurden in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und in 500 ccm 8 prozent. Salzsäure unter Umschütteln eingetragen. Es schied sich sofort ein gelblichweißer, zäher, zusammengeballter Körper aus, der nach dem Absaugen und Auswaschen getrocknet wurde. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man farblose, seidenglänzende Nadeln, die den unveränderten Schmelzpunkt 111° des Benzylidenbenzylphenylhydrazons zeigen.

Einwirkung von Pikrinsäure auf Benzylidenbenzylphenylhydrazon.

1 g Benzylidenbenzylphenylhydrazon wurde in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und mit einer heißen alkoholischen Lösung von 0,76 g Pikrinsäure gemischt. Aus der braunrot gefärbten Flüssigkeit schieden sich nach dem Einengen schwach rötlich gefärbte Kristalle aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol den unveränderten Schmelzp. 111° des Benzylidenbenzylphenylhydrazons zeigten.

Jodäthylat des Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins,

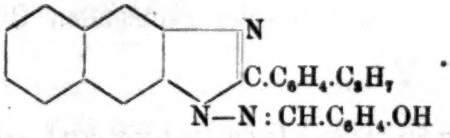


3 g Benzylidenhydrazon werden mit 5 g Jodäthyl und 10 ccm absolutem Alkohol 12 Stunden lang im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Die rotbraun gefärbte Lösung wird auf dem Wasserbade von überschüssigem Jodäthyl und Alkohol befreit und der Rückstand mit Aceton aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisiert das Jodäthylat in rötlichgelben feinen Kristallen, die bei 179° unter vorheriger Zersetzung schmelzen. 1 g löst sich in ca. 5 ccm siedendem Alkohol.

0,1784 g gaben 0,081 g AgJ.

	Berechnet für $C_{29}H_{28}N_3J$:	Gefunden:
J	23,26	23,21 %.

o-Oxybenzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin,

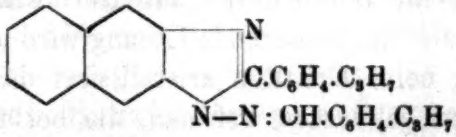


1 g μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin wird mit ca. 300 ccm Alkohol und einem Überschuß von Salicylaldehyd 18 Stunden lang zum Sieden erhitzt; die freie Base geht allmählich mit gelber Farbe in Lösung. Zur Gewinnung des Hydrazons aus der Lösung wird diese eingeengt, die ausgeschiedenen gelblichweißen Flocken abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Gelblichweiße, verfilzte Nadeln, die bei 223° schmelzen. 1 g löst sich in ca. 250 ccm siedendem Alkohol.

0,1042 g gaben 9,7 ccm N bei 23° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{27}H_{23}N_3O$:	Gefunden:
N	10,39	10,38 %.

p-Isopropylbenzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin,



1 g μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin wird mit 250 ccm Alkohol und einem Überschuß von p-Isopropylbenzaldehyd mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei die Base allmählich mit gelber Farbe in Lösung geht; nach dem Eindampfen der Lösung scheidet sich das Hydrazon in schön ausgebildeten, gelblichweißen Nadeln, die bei 260° unter vorherigem Sintern schmelzen, ab. 1 g löst sich in ca. 250 ccm siedendem Alkohol.

0,1038 g gaben 9,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{30}H_{29}N_3$:	Gefunden:
N	9,76	9,77 %.

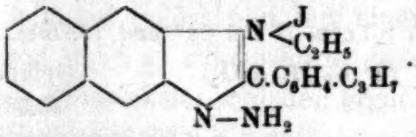
Einwirkung von Aceton auf μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin.

1 g μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin wurde in 50 ccm siedendem Aceton gelöst. Aus der schwach gelb gefärbten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten die unveränderte Base in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 265° schmelzen, aus.

Einwirkung von Isovaleraldehyd auf μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin.

0,5 g freie Base wurde mit 2 g Isovaleraldehyd und 50 ccm absolutem Alkohol mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt. Aus der Lösung scheidet sich die Base mit unverändertem Schmelzpunkt wieder aus.

Jodäthylat des μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins,



2 g μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin werden mit 5 g Jodäthyl und 10 ccm absolutem Alkohol 8 Stunden lang im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Die entstandene rotbraune fluoreszierende Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt; beim Erkalten kristallisiert das Jodäthylat in gelben, schön ausgebildeten Prismen, die bei 199° schmelzen.

0,1480 g gaben 0,076 g AgJ.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_3J$:	Gefunden:
J	27,75	27,74 %

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf μ-p-Isopropylphenyl-nAmido-2,3-Naphthoglyoxalin.

0,5 g freie Base wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol und 0,5 g gelbem Quecksilberoxyd mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Das Quecksilberoxyd blieb ohne jede Einwirkung und selbst nach mehrstündigem Erhitzen trat nicht die mindeste Schwärzung ein. Nach dem

Filtrieren kristallisierte aus dem Alkohol die freie Base mit dem unveränderten Schmelzp. von 265° aus.

Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin.

1 g salzsaures μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin wurde in 30 ccm siedendem Alkohol gelöst und nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure in eine Auflösung von 1 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser unter Umschütteln eingetragen. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade schied sich das unveränderte salzsaure μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Napthoglyoxalin ab, welches nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 249° zeigte.

Einwirkung von Amylnitrit auf salzsaures μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3Naphthoglyoxalin.

1,5 g salzsaures μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin wurden mit einem Überschuß von Amylnitrit und 50 ccm absolutem Alkohol mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren kristallisierte das später zu beschreibende salzsaure μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin in gelblichweißen feinen Kristallen aus.

0,1086 g gaben 8,5 ccm N bei 21° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{19}N_2Cl$:	Gefunden:
N	8,70	8,86 %.

Reduktion des Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalins mit Zinkstaub und Eisessig.

5 g Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin werden mit 10 g Zinkstaub innig verrieben. 2 g dieser Mischung werden in einen mit 150 ccm Alkohol beschickten Kolben gegeben, zum Sieden erhitzt und 10 ccm einer Lösung von 30 ccm Eisessig in 70 ccm Alkohol hinzugefügt. Nach Verlauf von 10 Minuten werden wieder 2 g Mischung und 10 ccm Eisessiglösung hinzugefügt und so fortgefahren, bis alles verbraucht ist. Dann wird noch 1 Stunde lang unter öfterem Zusatz geringer Mengen Zinkstaub und Eisessig

zum Sieden erhitzt, die gelb gefärbte Reaktionsflüssigkeit von dem unveränderten Zinkstaub abgegossen und unter Umschütteln in 1 Liter mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen; es scheidet sich sofort ein gelblichweißer, voluminöser Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Salzsaures μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin.

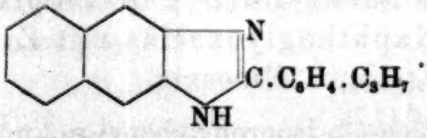
Die Mutterlaugen werden auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft, so lange mit konzentrierter Natronlauge versetzt, bis das zuerst ausgefallene Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Beim Übersättigen mit Natronlauge konnte deutlich der Geruch von Ammoniak wahrgenommen werden. Das Destillat wurde in stark verdünnter Salzsäure aufgefangen, zur Trockne eingedampft und aus Alkohol umkristallisiert. Aus dem Alkohol kristallisiert salzsaures Dibenzylamin in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 254° schmelzen.

0,2080 g gaben 11,1 ccm N bei 17° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}NCl$:	Gefunden:
N	6,01	6,19 %.

Zur weiteren Charakterisierung des Dibenzylamins wurde noch das salpetrigsaure Salz vom Schmelzp. 130° und daraus das Nitrosamin vom Schmelzp. 61° dargestellt.

μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin,



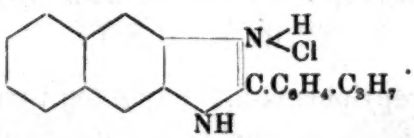
Das bei der Reduktion des Benzyliden-μ-p-Isopropylphenyl-n-Amido-2,3-Naphthoglyoxalin erhaltene salzsaure μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin wird zur Darstellung der freien Base in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und die Lösung langsam unter Umschütteln in etwa 500 ccm stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit eingetragen. Die freie Base wird als nahezu weiße, flockige Masse abgeschieden, die abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und aus Alkohol um-

kristallisiert wird. Weiße, feine Kriställchen, die bei 247° schmelzen. In Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Toluol, Essigäther und Chloroform ist die Base leicht löslich, schwer in Ligroïn.

0,1950 g gaben 0,5995 g CO_2 und 0,112 g H_2O.
0,1640 g gaben 14,5 ccm N bei 25° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2$:	Gefunden:
C	88,85	83,84 %
H	6,33	6,43 „
N	9,82	9,78 „ .
	100,00	100,05.

Salzsaures
μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin,

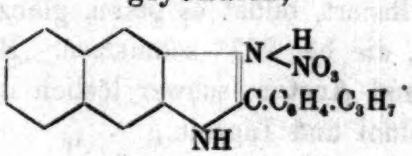


Man kann das salzsaure Salz entweder durch Umkristallisieren des in der weiter oben beschriebenen Weise gewonnenen, rohen, salzsauren Salzes erhalten oder aus der freien Base in folgender Weise: 2 g μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin werden in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und in 500 ccm 8 prozent. Salzsäure unter Umschütteln eingetragen; das salzsaure Salz scheidet sich sofort als gelblichweißer, flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Schön ausgebildete, gelblichweiße Nadeln, die bei 288° unter Zersetzung schmelzen. 1 g löst sich in ca. 10 ccm siedendem Alkohol.

0,2132 g gaben 15,8 ccm N bei 17° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{19}N_2Cl$:	Gefunden:
N	8,70	8,06 %.

Salpetersaures μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin,



1,5 g μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin wird in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und in 500 ccm 8 prozent. Salpetersäure unter Umschütteln eingetragen. Das Salz scheidet sich sofort als gelblichweißer, flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Lange, gelblichweiße, seidenglänzende Nadeln, die bei 189° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,2064 g gaben 22 ccm N bei 20° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{19}N_3O_3$:	Gefunden:
N	12,06	12,10 %.

Schwefelsaures μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin, $(C_{20}H_{18}N_2)_2H_2SO_4$.

1,5 μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin wird in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und in 500 ccm 8 prozent. Schwefelsäure unter Umschütteln eingetragen; das Salz scheidet sich sofort als dicker, weißer, voluminöser Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert wird. Weiße, feine Kriställchen, die bei 295° noch nicht schmelzen. 1 g löst sich in ca. 105 ccm siedendem Alkohol.

0,2042 g gaben 14,6 ccm N bei 20° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{40}H_{38}O_4N_4S$:	Gefunden:
N	8,37	8,32 %.

Pikrinsaures μ-p-Isopropylphenyl2,3-Naphthoglyoxalin, $C_{20}H_{18}N_2$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Das Salz scheidet sich direkt aus beim Zusammengießen heißer alkoholischer Lösungen der berechneten Mengen von μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin und Pikrinsäure. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es gelbe, glänzende, schön ausgebildete Nadeln, die bei 267° schmelzen. Relativ leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol und Ligroïn.

0,2150 g gaben 25,2 ccm N bei 16° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{26}H_{21}N_5O_7$:	Gefunden:
N	13,62	13,61 %.

Platinchlorwasserstoffsaures μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin, $(C_{20}H_{18}N_2)_2H_2PtCl_6$.

1,5 g salzsaures μ-p-Isopropylphenyl-2,3-Naphthoglyoxalin wird in 50 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Platinchloridlösung versetzt. Das Salz fällt sofort als gelbroter Niederschlag aus, abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol; läßt sich aus dieser Lösung nicht unzersetzt wiedergewinnen. Ist bei 292° noch nicht geschmolzen.

0,2880 g gaben 0,059 g Pt.

	Berechnet für $C_{40}H_{38}N_4Cl_6Pt$:	Gefunden:
Pt	20,42	20,48 %.

Beiträge zur Kenntnis der Metall-Silicate;[1])

von

Eduard Jordis.

I. Über die Darstellbarkeit von Metallsilicaten auf wässerigem Wege.

Meine Untersuchungen über Silicate hatten bisher die Salze der Erdalkalien zum Gegenstande. Da von diesen auf wässerigem Wege nur die Metasalze entstehen, ferner die Verbindungen des Baryums und Strontiums kristallisieren und das Calciummetasilicat auf einem Umwege zwar amorph, aber in stöchiometrischem Verhältnis der Komponenten erhalten werden kann, so macht die Darstellung keine besonderen Schwierigkeiten. Erst wenn diese Stoffe mit reichlichen erneuerten Mengen Wassers in Berührung bleiben, erleiden sie verwickelte Veränderungen unter Bildung von Körpern, deren Art und Zusammensetzung noch nicht feststeht.

Schon die Alkalisilicate[2]) sind viel schwieriger zu behandeln, weil sie nicht ohne weiteres in stöchiometrischen Verhältnissen erhalten werden, und, wenn überhaupt, nur unter bestimmten Bedingungen kristallisieren. Während für die definierten Erdalkalimetasilicate nur das Anion SiO_3'' in Frage kommt, ist es durchaus unentschieden, ob bei den Alkalisilicaten das Anion SiO_4'''' erwartet werden kann; ob bei den Wassergläsern, in denen z. B. auf ein Molekül Na 2,54 Mol SiO_2 kommen, Anionen höherer Ordnung bestehen, sei es als Produkte einfacher Polymerisationen,[3]) sei es infolge von Anhydridbildung analog den Pyrosäuren; endlich ob diese Wassergläser Gemische von Silikaten mit einander oder Lösungen hydrolytisch gebildeter Kieselsäure in einem einfachen Silicat

[1]) Vgl. Z. f. anorgan. Chem. **43**, 48—52, 314—319 (1905); dies Journ. [2] **76**, 273 (1907).

[2]) Vgl. Z. f. anorgan. Chem. **56**, 296—319 (1907).

[3]) Was allerdings eine Polymerisation im Grunde ist, weiß auch wohl niemand.

oder sonst irgend etwas vorstellen.[1]) Sicher ist nur, daß die Hydrolyse bei ihnen beträchtliche Werte erreicht. Da aber die Basen beider Klassen entweder selbst leicht löslich sind oder doch leicht lösliche neutrale Salze bilden, so gelingt es unschwer, die Hydrolyse ohne größere Komplikationen zurück zu drängen.

Anders wird es, wenn man sich den Schwermetallsilicaten zuwendet. Deren Basen sind weit schwächer, als die oben genannten, sie sind schwer löslich und sie bilden keine Neutralsalze mehr, da schon die Lösungen ihrer Verbindungen mit starken Säuren infolge Hydrolyse sauer reagieren. Eine direkte Silicatbildung zwischen Metallhydroxyd und Kieselsäure ist daher ausgeschlossen, außer bis zu dem geringen Betrage, den die Hydrolyse unzersetzt läßt. Aber es besteht vorerst kein Mittel diese Menge zu isolieren, da sie selbst in amorpher Form neben den amorphen Komponenten vorliegt. Bei der Darstellung durch doppelte Umsetzung zwischen Metallsalz- und Alkalisilicatlösungen kann man zwar jeweils in den Lösungen der Komponenten die Hydrolyse durch gleichionige Zusätze zurückdrängen, beim Vermischen beider fehlt aber für das entstehende Silicat dieses Hilfsmittel, da neutrale leichtlösliche Silicate ebenso unbekannt sind, wie neutrale Schwermetallsalzlösungen mit elementaren Ionen.

Bei der Darstellung von Metallsilicaten auf wässerigem Wege muß man sich daher von Anfang an klar sein, daß man niemals ohne weiteres ein definiertes einfaches Produkt erwarten darf, sondern immer nur ein Gemisch, in dem neben den hydrolysierten Komponenten höchstens ein kleiner Teil als Silicat vorhanden sein kann. Folglich muß sich die Untersuchung zum Ziel setzen, den Betrag festzustellen, bis zu welchem die Reaktion vorschreitet.

Diese schon an sich nicht einfache Aufgabe wird durch verschiedene Umstände erheblich erschwert.

Denn erstens ist es unmöglich zu sagen, welche Körper durch Hydrolyse in den Lösungen des Alkalisilicates, bzw. des Metallsalzes entstehen, die man miteinander umsetzen will; sicher ist nur, daß die Reaktionen nicht zwischen den einfachen Anionen und Kationen erfolgen, wie es die Gleichung: $Me'' X_2'' +$

[1]) Mylius u. Groschuff, Ber. **39**, 116—125 (1906); Mylius, Bericht Intern. Kongreß, Rom **1906**, II. Sekt., 677—686.

$Me_2'' SiO_3'' = Me'' SiO_3'' + 2\,Me' X'$ angibt; denn infolge der Stufendissoziation und anschließenden Hydrolyse sind in der saueren Lösung des Metallsalzes basische, in der alkalischen des Alkalisilicates sauere Produkte vorhanden, beide unbekannter Zusammensetzung, die entweder als solche ausfallen oder ihrerseits Verbindungen irgendwelcher Art miteinander bilden können.

Zweitens erfolgt die Hydrolyse des nach der Gleichung angenommenen Silikates $MeSiO_3$ auch nicht einfach so, daß $Me(OH)_2$ und H_2SiO_3 entstände. Vielmehr bilden sich irgendwelche Zwischenprodukte basischer oder sauerer Art, je nach dem Ablauf der stufenweisen Dissoziation am Anion und Kation.

Drittens sind außerdem viele dieser unbekannten Körper kolloidisch! Das bedeutet, daß sie die unaufgeklärten Reaktionen dieser amorphen Körperklasse zeigen, insbesondere die daß sie mit allen in der Lösung befindlichen Anionen und Kationen kolloidische Verbindungen eingehen können. Über die Art der letzteren weiß man gegenwärtig noch sehr wenig.

Viertens führt in diesen Salzlösungen die Hydrolyse nicht zu einem Gleichgewichtszustand, vielmehr verlaufen irreversible Reaktionen, über die vorerst auch nur das bekannt ist, daß durch sie besonders die kolloidischen Anteile entstehen.

Fünftens verlaufen die Reaktionen nicht, wie man es bei den Ionenreaktionen gewohnt ist, augenblicklich, sondern die Zeit spielt eine bedeutende Rolle. An diesen langsam ablaufenden Vorgängen sind hauptsächlich die im Punkt 4 erwähnten kolloidischen Anteile beteiligt. Insbesondere ist noch gar nicht untersucht, ob z. B. bei Salzen mehrwertiger Basen, Fe''', Al''' usw., alle Stufen gleichschnell reagieren, wie man es als „selbstverständlich" anzunehmen geneigt ist!

Sechstens ist zu beachten, daß viele Metallsalze in Lösung nicht einfache Kationen bilden, sondern polymere oder komplexe Produkte, die natürlich auch nicht in einfacher Art regieren können.

Daraus folgt, daß es bei den beabsichtigten Untersuchungen ganz besonders schwer ist, übersichtliche Versuchsbedingungen zu schaffen, und daß gerade diesen eine ungewöhnliche Sorgfalt geschenkt werden muß. Man darf sich niemals an eine vorher aufgestellte Gleichung klammern, muß vielmehr alle in dieser enthaltenen stillschweigenden Voraussetzungen gründlich

prüfen. Man muß streng quantitativ arbeiten und namentlich nicht die Reaktionsflüssigkeiten als in ihrem Gehalte bekannt ansehen, wenn man „von N. N. bezogene garantiert reine Chemikalien" in genau abgewogener Menge in genau ausgewogenen Meßkolben gelöst hat, wie es seit Jahren so üblich und so unwissenschaftlich ist! Man muß vielmehr den Gehalt an Basis und Säure durch mindestens 2, besser 4 Parallelanalysen so genau als nur möglich festlegen. Diese Analysen dürfen erst vorgenommen werden, nachdem die hergestellten Lösungen mehrere Tage lang ruhig standen, so daß die irreversiblen Vorgänge ablaufen und die dabei gebildeten Produkte sich abscheiden konnten; dann erst wird durch ein dickes Filter filtriert, indem man die durchgelaufenen Mengen wiederholt aufgibt, weil sie gewöhnlich beim erstenmal noch nicht blank sind. Unter Umständen muß man 3—4 mal auf das gleiche Filter geben, ehe die Lösungen makroskopisch wirklich klar sind.

Man wird bei der Analyse finden, daß Basis und Säure in der Lösung nicht mehr äquivalent sind. Wer also nur den einen Bestandteil bestimmt und den anderen, weil er ja „selbstverständlich" äquivalent sei, daraus berechnet, macht grobe Fehler.

Es ist keineswegs gleichgültig bei welcher Temperatur derartige Lösungen angesetzt werden und stehen bleiben. Läßt man sie z. B. im Winter einige Tage lang auf der Dampfheizung, also bei ca. 40°—50° stehen, so klären sie sich zwar schneller, sind aber anders zusammengesetzt, als solche, die im Zimmer, also bei 15°—20° standen, oder solche, die man auf dem Wasserbad digerierte.

Es ist daher durchaus notwendig, größere Vorräte solcher Lösungen von Zeit zu Zeit aufs neue zu analysieren, zumal auch noch nicht bekannt ist, wie lange die zeitlichen Veränderungen andauern und wie die Bestandteile der Gefäße einwirken.

Diese Sorgfalt ist keineswegs übertrieben, denn bei den Reaktionen, bei denen Kolloide entstehen, — und diese laufen auf dem vorliegenden Gebiete immer in größerem oder geringerem Maße nebenher —, genügen Veränderungen der Lösungen, die man analytisch kaum nachweisen kann, um beträchtliche Unterschiede in den Resultaten zu erzeugen.

Die so in ihrem Gehalte genau bekannten Lösungen müssen zu den Reaktionen ebenso sorgfältig dosiert werden. Dabei muß man eine genaue Äquivalenzrechnung aufstellen, um zu wissen, ob und welche Bestandteile im Überschuß sind. Zutreffendenfalles müssen Korrekturen mit titrierten Lösungen von Säuren oder Basen erfolgen.

Für den Ablauf der Reaktion ist es nicht gleichgültig, wie man die Reagenzien mischt. Schon ob man in einem Zuge A zu B gibt, oder B zu A, oder beide gleichzeitig in ein drittes Gefäß gießt, kann Unterschiede ergeben, auf die man achten muß. Am zweckmäßigsten ist das letztere Verfahren, weil dabei eigentlich niemals ein Reagenz im Überschuß ist, wenn man gleichmäßig und schnell gießt: man umgeht so eine Anzahl der Reaktionen, die Zeit erfordern.

Läßt man aber eine Lösung langsam oder gar tropfenweise zur anderen treten, so entstehen schwer übersehbare Verwickelungen, weil die Reaktionen, die im Anfang, wenn noch ein großer Überschuß des anderen Reagenzes da ist, ablaufen, durchaus verschieden von denen sein können, — und bei Kolloiden sind —, die am Schlusse erfolgen, wenn man sich dem Neutralpunkt nähert. Außerdem treten dabei auch unter den Reaktionsprodukten selbst Umsetzungen ein, die zuweilen erst nach Wochen zu Ende gehen.

Es empfiehlt sich daher, die Lösungen schnell in ein drittes Gefäß zusammen zu gießen. Aber auch hier spielt die Zeit eine Rolle! Untersucht man nämlich die Bodenkörper und Laugen gleich nach der Mischung, so erhält man ganz andere Ergebnisse, als wenn man Tage oder Wochen wartet. Daher muß man den zeitlichen Verlauf feststellen, indem man unmittelbar nach der Umsetzung und dann in angemessenen, anfangs kürzeren Pausen Proben zieht.

Die bei den Umsetzungen entstandenen Bodenkörper sind amorph, meistens auch kolloidisch. Man kann sie nun nicht so behandeln, wie kristallinische Niederschläge, die man absaugt, mit Wasser, Alkohol usw. wäscht und so „analysenrein“ herstellt. Man vermag nur durch Filtration den flüssigen vom festen Teil zu trennen, ein Auswaschen ist vollkommen ausgeschlossen. Denn dabei wird nicht etwa nur, wie bei Kristallen, die anhaftende Mutterlauge entfernt, sondern es

werden starke Veränderungen an den amorphen Niederschlägen hervorgerufen, weil die „absorbierten" Teile in einer verwickelten und vorerst noch unbekannten Weise, jedenfalls aber nicht gleichmäßig und sicher nicht in der gewöhnlich angenommenen Art herausgelöst werden[1]).

Bei Untersuchungen dieser Art muß also eine ganz besondere jeweils, den Eigentümlichkeiten des Falles angepaßte Arbeitsweise eingehalten werden, die freilich fast immer erst für jeden Fall gefunden werden muß, weil auf diesem Gebiete die so bequemen ausgearbeiteten Methoden naturgemäß noch durchweg fehlen.

Dies gilt namentlich für die „absorbierten" Anteile. Es muß immer wieder betont werden, daß der Begriff der „Absorption" oder „Adsorption" vorerst nur ein Wort ist, welches einen Komplex von Erscheinungen zusammenfaßt. Eine bestimmte Definition und damit einen bestimmten Inhalt hat der Begriff noch durchaus nicht. Denn über die Gesetze der „Absorption" ist noch fast nichts sicheres bekannt. Nur das ist sicher, daß die „absorbierten Salze" in einem amorphen Niederschlage nicht als Salze so irgend wie drin stecken, denn Basis und Säure sind nicht äquivalent vorhanden, noch auch durch Wasser so ohne weiteres ausgespült werden! Die Komponenten gehen vielmehr ungleich heraus, vielfach nur gleichzeitig mit Teilen des „absorbierenden" Stoffes. Das „mitgerissene" Alkali usw. kann man daher ohne tiefgreifende Veränderungen nicht entfernen.

Man muß die Niederschläge, so gut oder schlecht es geht, von der Flüssigkeit trennen und ohne weitere „Reinigung" analysieren. Aus der Analyse der zugehörigen Mutterlauge erfährt man ja das Verhältnis der Komponenten in ihr und kann danach Berechnungen ausführen. Beruht die „Absorption" der Salze nur in Mutterlaugeneinschlüssen („intermicellare Flüssigkeit"), so müssen die Komponenten offenbar im gleichen Verhältnis stehen, wie in der Mutterlauge. Ist das nicht der Fall, dann liegen eben andere Dinge vor. Da es sich bei solchen Untersuchungen immer um Reihenanalysen handelt, ist es ja auch gleichgültig, wenn bei allen ein konstanter

[1]) Z. f. Elektrochemie 11, 835 f. (1905).

additioneller Faktor hinzukommt. Sicherlich ist das einem Verfahren vorzuziehen, bei dem ganz unkontrollierbare Veränderungen eintreten.

Für den Reaktionsverlauf ist es sehr wesentlich, ob die vorhandenen Basen genau äquivalent abgeglichen sind oder nicht. Man erhält auch im ersteren Falle keineswegs immer neutrale Reaktionsflüssigkeiten. Um den Einfluß der Komponenten festzustellen, ist es notwendig, die Mengen der Reaktionslösungen planmäßig zu variieren, so daß einmal die eine, einmal die andere im Überschuß ist.

Hat man dadurch einen allgemeinen Einblick in den Reaktionsverlauf erhalten, so kann man durch fraktionierte Fällung feststellen, ob die Reaktion einheitlich ist oder ob mehrere neben oder nach einander verlaufen. Durch geeignete Variation der Bedingungen läßt sich so nach und nach aufklären, was im einzelnen vorgeht.

Immer muß man den Bodenkörper und die zugehörige Lauge vollständig analysieren, will man vollkommene Aufklärung schaffen. Da man die angewandten Mengen jeder Komponente kennt, kann man jederzeit die Verteilung der Massen zwischen Lösung und Bodenkörper unter bekannten Bedingungen angeben. Man erhält somit nach und nach ein vollständiges Zustandsdiagramm des Systems, aus dem man endlich Gesetzmäßigkeiten entnehmen kann.

Ich will versuchen, die aufgestellten Grundsätze an einem praktischen Beispiel zu erläutern. Für die Umsetzung zwischen Metallsalzlösungen und Natriumsilicaten bieten das nächstliegende Analogon diejenigen mit Natriumkarbonaten. Beim Studium der Kupfersilicate wurde daher u. a. die sorgfältige Untersuchung von Max Gröger[1]) über Kupferkarbonate herangezogen. Sie bietet ein gutes Beispiel für die manigfachen Gesichtspunkte, die bei einer solchen Untersuchung zu beachten sind. Ausdrücklich sei aber hervorgehoben, daß dieselben erst durch die Untersuchungen der letzten Zeit erkannt und somit ihre Beachtung möglich geworden ist. Ihre Vernachlässigung in früheren Arbeiten bedeutet also für deren Verfasser nicht den geringsten Vorwurf.

---

[1]) Z. anorgan. Chem. 24, 127—138 (1900).

Herr Gröger wollte feststellen, inwieweit die Literaturangaben über die basischen Kupferkarbonate richtig seien. Zu diesem Zwecke läßt er abgemessene Normallösungen von Kupfersulfat tropfenweise einfallen in wechselnde Mengen einer n-Natriumkarbonat- bzw. -bikarbonatlösung, die durch einen Witt'schen Rührer heftig bewegt werden. Er erhält dabei amorphe Niederschläge, welche $CuO : CO_3$ ungefähr = 2:1 enthalten und mit zunehmendem Überschuß an Karbonatlösung, — was zuerst wegen des Massenwirkungsgesetzes auffällig scheint —, ärmer an Kohlensäure werden. Auch in der Bikarbonatlösung ist das Verhältnis von $CuO : CO_3$ wenig verändert (8:5) und geht in das frühere allmählich über, indem CO_2 entweicht. Bleiben die amorphen Niederschläge unter der Mutterlauge stehen, so wandeln sie sich um und werden kristallinisch. Sie enthalten mehr oder weniger „absorbiertes" Na_2CO_3, bzw. $NaHCO_3$. War das Kupfersulfat im Überschuß angewandt worden, so fällt basisches Kupfersulfat mit aus.

Die erhaltenen Niederschläge wurden „sofort nach der Fällung vor der Saugpumpe filtriert, auf dem Filter mit reichlichen Mengen kalten Wassers, hierauf, um sie der Einwirkung des Wassers möglichst rasch zu entziehen, mit Alkohol gewaschen, abgesaugt auf dem geöffneten Filter flach ausgebreitet und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen." „Völliges Auswaschen des Alkalis gelang nicht, ein allzulang andauerndes Waschen mußte auch wegen der später beschriebenen Änderungen, die die feuchten Niederschläge beim Aufbewahren erleiden, vermieden werden."

An dieser Anordnung ist die tropfenweise Zugabe eine Fehlerquelle, das Auswaschen mit reichlichen Mengen Wassers führt zu unkontrollierbaren Veränderungen, ohne daß der Zweck, die Entfernung des Alkalis, erreicht wird. Auch das Trocknen auf dem geöffneten Filter an der Luft ist nicht einwandfrei, weil die Kohlensäure einwirkt und die Feuchtigkeit sich in das Filter zieht; da sie vornehmlich dort verdunstet, werden die löslichen Bestandteile dem Niederschlage entzogen, während sie sich im Filter anreichern.

Verfasser hat allerdings hauptsächlich das Verhältnis von $CuO : CO_3$ im Niederschlage bestimmt, die Schwefelsäure bloß in einigen Fällen, Alkali gewinnt er als Differenz, was nur

dann richtig ist, wenn kein anderer Stoff mehr daneben vorhanden ist (SO_4?). Alkali und Schwefelsäure gelten als „absorbiert"; dieses Wort schaltet ja auch noch heute solche Stoffe aus den Betrachtungen der meisten Chemiker aus!

Untersucht man nun die Voraussetzungen für diesen gegebenen Fall, so hat man zuerst die angewandten Lösungen zu betrachten.

Die Sodalösung reagiert alkalisch durch den Gehalt an OH'-Ionen. Diese entstehen, weil das bei der Dissoziation frei gewordene CO_3'' zur Bildung von HCO_3 bzw. H_2CO_3 die H·-Ionen des Wassers verbraucht, wobei OH' überbleiben muß. Tropft nun zu dieser Flüssigkeit eine Lösung von $CuSO_4$, so ist es dasselbe, als ob sie in verdünnte Natronlauge gelangte, es wird zuerst $Cu(OH)_2$ gebildet. Dadurch, daß $Cu^{··}$ die OH' wegfängt, können größere Mengen HCO_3' gebildet werden, sodaß dieser Vorgang eine zeitlang andauert. Unterstützt wird er dadurch, daß auch das SO_4'' des Kupfersulfates HSO_4' und H_2SO_4 bilden will, also ebenfalls $H^{\cdot}$ verbraucht, deren Bildung ja vom Verschwinden der OH' abhängt und umgekehrt. Je weiter diese beiden Prozesse vorschreiten, um so mehr nehmen die OH' ab; bei einem gewissen Punkte tritt dann die Bildung basischer Salze stärker hervor, die schon infolge des Rückganges der Dissoziation von Anfang an nebenher lief, in der Form etwa: $OH{\cdot}Cu{\cdot}SO_4{\cdot}H$ oder $OH{\cdot}Cu{\cdot}SO_4{\cdot}Cu{\cdot}OH$ und der davon ableitbaren Produkte, wobei statt SO_4 auch CO_3 gesetzt werden kann. Erst wenn diese Vorgänge beendet sind, setzt die Reaktion zwischen dem Kupfer- und dem Karbonat-Ion ein, doch ist dieselbe vielleicht keine einfache, weil das neutrale oder saure Kupferkarbonat nicht beständig zu sein scheint, sondern nur basische oder komplexe Salze davon.

Da also das CO_3'' und HCO_3' anfangs nicht verbraucht wird, geht die Reaktion:

$$2\,H^{\cdot} + CO_3'' \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3' \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2$$

vor sich und Kohlendioxyd entweicht. Daher ist in den Niederschlägen auch so wenig CO_3. Sie müssen ja unter allen Umständen mehr CuO als CO_3 enthalten, weil zuerst nur $Cu(OH)_2$ gefällt worden ist und um so mehr CuO, je mehr OH' da

war, d. h. je größer der Überschuß an Na_2CO_3 genommen wurde. Das Massenwirkungsgesetz kommt also hier nicht in Frage.

Schließlich muß also ein Gemisch von Hydroxyd, basischen Salzen und Karbonaten vorliegen, aber kein einheitlicher Körper. Auch muß es für den schließlichen Erfolg im wesentlichen gleichgültig sein, ob man Kupfersulfatlösung in Karbonat oder Bikarbonat eintropfen läßt. In der Tat bestätigen das Grögers Erfahrungen. Genauen Einblick in Einzelheiten könnte man nur so erhalten, daß man fraktioniert fällt und die einzelnen Fraktionen untersucht.

Die Bildung des Bikarbonat- und Bisulfations beschränkt sich aber nicht auf das Ion H', sondern erfolgt naturgemäß auch mit den anderen Kationen, in erster Linie also mit Na'. Daher ist auch $NaCO_3'$, $NaSO_4'$ vorhanden und beim Zusammenschluß zu basischen Stoffen müssen außer den schon genannten auch alkalihaltige entstehen, etwa $HO{\cdot}Cu{\cdot}CO_3Na$, $HO{\cdot}Cu{\cdot}SO_4Na$ u. dgl. Die Gegenwart von SO_4 und Na in den Niederschlägen ist also gar nichts sonderbares, sondern eine Notwendigkeit. Die Absorption ist eine vollkommen gesetzmäßige Erscheinung, welche auf dem Dissoziationsgleichgewicht in Verbindung mit der Löslichkeit der entstehenden Produkte beruht. Man kann vorhersagen, daß im allgemeinen wegen der starken Dissoziation der Natriumsalze keine großen Mengen Alkali in den Bodenkörpern zu erwarten sind, daß sie darin aber mit wachsender Menge der Na' in den Laugen zunehmen müssen. Die „Absorption" ist also meßbar und kann ihrerseits dazu dienen, die Verhältnisse in den Lösungen aufzuklären, wie ich schon früher betont habe. Denn es findet ja eine Verteilung zwischen Lösung und Bodenkörper statt, die irgend einem Gesetz folgen muß, vielleicht einem einfachen Verteilungsgesetz, das nur deshalb nicht klar zutage tritt, weil man die Stoffe, zwischen denen die Verteilung vor sich geht, noch nicht kennt. Auch die langsamen und die irreversiblen Vorgänge werden verständlich, wenn man bedenkt, daß diese basischen Körper schwer löslich sind, nach ihrer Bildung also zum großen Teil aus dem in der Lösung herrschenden Gleichgewichtszustande ausscheiden und nur in der Art daran teil nehmen, daß sie zuerst wieder in

Lösung gehen, was natürlich bis zum völligen Ablauf eines Prozesses ev. viel Zeit erfordert.

Gerade hier versprechen fraktionierte Ausfällungen die beste Aufklärung, da sie gestatten, den Fortgang im Ablauf der Reaktionen zu beobachten und festzustellen. Sicherlich stehen hier noch große Überraschungen bevor. So betrachte ich es als gar nicht unmöglich, daß bei der erwähnten Fällung in den späteren Abschnitten der Reaktion in der Tat das Kupferkarbonat entsteht. Vielleicht würde es sich reichlicher bilden, wenn man unter Druck arbeitete.

Gröger hat nun noch einige wichtige Beobachtungen angegeben, deren Wert aber damals noch nicht erkannt werden konnte. Als er nämlich die Kupfersulfatlösung in steigende Mengen Sodalösung tropfen ließ, wurden bei genügendem Überschuß die Lösungen blau, das Kupfer wurde also nicht besser, sondern weniger gefällt. Ließ er aber dann die Lösungen über den Niederschlägen stehen, so entfärbten sie sich, das Kupfer fiel also nachträglich aus. Als einmal (Vers. 4) der Niederschlag am Wittschen Rührer mit mehrmals erneuten Mengen Sodalösung behandelt wurde, löste er sich fast ganz auf.

Diese Erscheinungen sind typisch für kolloidische Stoffe. Es ist die solbildende Wirkung des fällenden Stoffes, die „Peptisation", die stets eintritt, wenn man die geeigneten Bedingungen schafft. Auch dieser Vorgang ist keineswegs einfach, sondern bedarf eingehender Studien, wenn man seinen Mechanismus aufklären will, denn es sind alle Komponenten der Lösung daran beteiligt.

Ähnliche Überlegungen, wie die hier angestellten, sind auch für die Beurteilung der Umsetzung mit Natriumsilicat notwendig. Auch da hat man die alkalische Lösung, auch da erfolgt die Bildung von $HSiO_3'$ und H_2SiO_3, auch die basischen Salze sind zu erwarten und der späte Eintritt der eigentlichen Umsetzung mit dem Silicat-Ion, vorausgesetzt, daß man tropfenweise die Metalllösungen zusetzt; anders wird die Sachlage dadurch, daß die gebildete Säure hier nicht entweichen kann, wie CO_2, also der Prozeß, der sie bildet, nicht so weit vorzuschreiten vermag. Auch sind normale Metallsilicate bekannt, was eine Vereinfachung gegen den Fall mit den basischen Kupferkarbonaten bedeutet.

Setzt man das Metallsalz nicht tropfenweise zu, sondern vermischt in einem Zuge die äquivalent eingestellten Lösungen, so erfolgt die Neutralisierung der hydrolytisch entstandenen OH' und H' gleichzeitig mit der Silicatbildung durch doppelten Umsatz. Das bedeutet eine Vereinfachung, weil nur die Anteile, die schon von Anfang an hydrolytisch verändert sind, „unregelmäßig" reagieren können, die vorher geschilderte lange Reihe der anderen Veränderungen aber vermieden bleibt. Nach der Umsetzung gehen dann nur noch die Veränderungen vor sich, die die Hydrolyse an dem Metall- oder Silicatteil bewirkt und die langsamen Vorgänge.

Wichtig ist hier besonders die Wahl des Alkalisilicates. Man muß es durchaus vermeiden, mit Wasserglas zu arbeiten, auch wenn man durch Zugabe von Natronlauge die Komponenten auf das Verhältnis $2\,Na : 1\,SiO_2$ eingestellt hat. Ich habe gefunden, daß die irreversibeln Vorgänge, die sich in einer Wasserglaslösung abgespielt haben, keineswegs einfach und schnell zurückgehen, sondern wider Erwarten lange und hartnäckig bestehen bleiben.

Dagegen ist eine Lösung des auf einfache Weise darstellbaren kristallisierten Salzes: $Na_2SiO_3 . 8\,H_2O$ von solchen Störungen frei. Erst dieses Salz, über das ich an anderem Orte[1]) berichte, ermöglicht es auch, das physikalisch-chemische Studium der Alkalisilicate aufzunehmen, das so lange keinen Zweck hatte, als eine eindeutig bestimmbare Lösung nicht herstellbar war.

Das Studium der Umsetzungen zwischen Lösungen von Natriumsilicat und von Kupfer-, Ferrosulfat, sowie Ferrichlorid hat Herr W. Hennis zum Gegenstande seiner Doktorarbeit gemacht, deren Resultate die nächste Abhandlung enthält. Die Erfahrungen bei den Untersuchungen haben wesentlich dazu beigetragen, daß vorstehende Ausführungen gemacht werden konnten.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

---

[1]) Vgl. Z. f. angewandte Chem. **1906**, 1699; **1907**, 1410; Z. f. anorgan. Chem. **56**, 296—319 (1907).

Beiträge zur Kenntnis der Metall-Silicate;

von

Eduard Jordis und **W. Hennis.**[1])

II. Über die Umsetzungen zwischen Natriumsilicat- und Metallsalzlösungen.

Für die nachstehende Untersuchung kommen von früheren Arbeiten[2]) nur diejenigen in Betracht, welche sich mit der Entstehung von Silicaten auf wäßrigem Wege beschäftigen. Deren Zahl ist nur gering gegenüber denjenigen, die Metallsilicate im Schmelzfluß behandeln. Denn letztere sind für die Zwecke der Keramik unentbehrlich und spielen in den Schlacken der Metallurgie eine bedeutende Rolle, während erstere ein Anwendungsgebiet höchstens für Farbzwecke (Wandmalerei) haben.

Abgesehen von älteren, rein qualitativen Beobachtungen, die bis auf Glauber und Agricola zurückgehen, über die Wirkungen der „Kieselfeuchtigkeit“ auf Metallsalzlösungen, die hauptsächlich auf die stark alkalische Reaktion zurückzuführen sind, liegen einige Untersuchungen unter Benutzung von Wasserglas vor. Diese leiden naturgemäß an dem Übelstand, daß Wasserglas keine definierte Substanz ist, so daß man unmöglich die rein fällenden Wirkungen des Alkalis auf das Metallsalz und des Metallsalzes auf die Kolloide in der Silicatlösung von den etwa eingetretenen chemischen Umsetzungen unterscheiden kann.

Der erste, welcher solche Untersuchungen in größerem Umfange anstellte, war natürlich der Erfinder des Wasserglases selbst: Joh. Nepomuk Fuchs.[3]) Seine Ergebnisse sind später vielfach wieder entdeckt worden.[2]) Aber alle diese Arbeiten können zur Aufklärung der Frage, wie die Um-

---

[1]) Dissertation, Erlangen 1906.

[2]) Literatur ist in der Dissertation zusammengetragen.

[3]) Dinglers polytechn. Journal 142, 365—392 (1856).

setzungen verlaufen und zwischen welchen Bestandteilen der Lösungen, nicht beitragen, weil zu jener Zeit über das Wesen wäßriger Lösungen noch keine Klarheit herrschte.

Daher war es für uns notwendig, zuerst zu untersuchen, was denn überhaupt bei solchen Umsetzungen vorgeht. Hierzu wählten wir Lösungen von Kupfersulfat, Ferrosulfat und Ferrichlorid, die wir mit solchen von Natriumsilicat reagieren ließen. Kupfersulfat kommt praktisch bloß in der einen Oxydationsstufe vor, da es Kuprosulfat nur in sehr geringer Menge enthält; es bildet beständige Lösungen mit geringer Hydrolyse. Ferrosulfatlösungen dagegen oxydieren sich leicht an der Luft, wobei die Hydrolyse steigt, so daß die Wirkung beider Umstände studiert werden konnte. Ferrichloridlösungen endlich sind wieder beständig, aber stark hydrolysiert, und enthalten kolloidische Bestandteile. Das mußte Komplikationen ergeben.

1. Kupfersilicate.

Von Kupfersilicaten kommen in der Natur das Metasilicat $CuSiO_3$ vor mit 1 Mol. Wasser als Dioptas in glasglänzenden, durchsichtigen Kristallen, mit 2 Mol. Wasser als Chrysocoll in traubigen Massen. Beide sind grün.

Die Reaktionen von Kupfersulfatlösungen mit denen von Wasserglas haben Fuchs[1]), Bornträger[2]), Keim[3]) und andere behandelt. Bemerkenswert sind die Körper, die Becquerel[4]) bei sehr langsam ablaufenden Reaktionen erhielt, die so zustande kamen, daß er Lösungen durch Scheidewände hindurch aufeinander wirken ließ, z. B. Kupfernitrat durch eine Kollodiumwand hindurch auf kieselsaures Kali; dabei entstand kristallisiertes $CuSiO_3.2H_2O$. Bei dieser Anordnung werden infolge der auswählenden Durchlässigkeit der Membrane kolloidische Anteile zurückgehalten, so daß man es wohl mit reinen Ionenreaktionen zu tun hat. Daher wäre ein genaueres Studium im Interesse der Kolloidchemie sehr zu begrüßen; es erfordert Versuche von außerordentlicher Zeitdauer.

---

[1]) Dinglers polytechn. Journal **142**, 365–392 (1856).
[2]) Keramische Rundschau 1893.
[3]) Mineral-Malerei, Hartleben, 1881.
[4]) Jahresbericht 1870–1880.

Die Darstellung auf wäßrigem Wege erschien möglich, wenn die Lösungen der Komponenten im molekularen Verhältnis gemischt würden. Da wir damals noch kein kristallisiertes Natriumsilikat hatten, stellten wir uns die 0,1 mol. Lösung her durch Auflösung der berechneten Menge Kieselsäurehydrat in reiner Natronlauge; in ihr ist tatsächlich das Anion SiO_3'' neben seinen hydrolytischen Derivaten enthalten. Die Lösung wurde analytisch kontrolliert. Auch die Kupfersulfatlösung war 0,1 mol. und auf Kupfer, wie Schwefelsäure analysiert.

Die Umsetzungen erfolgten zuerst in äquivalenter Menge, indem je 150 ccm der Reagenzien mit 1,194 g CuO, bzw. 0,906 g SiO_2 in einem Zuge schnell und unter heftigem Umrühren zusammengegossen wurden; bei Nr. 1 Kupferlösung zur Silicatlösung, bei Nr. 2 umgekehrt, beide in der Kälte, und bei Nr. 3 in der Siedehitze. Es fällt ein hellblauer, amorpher Körper aus, der sich allmählig unter einer klaren Lauge zu Boden senkt.

Die Flüssigkeit wurde alsbald abfiltriert und die Filtrate analysiert. Sie erwiesen sich als frei von Kupfer, enthielten aber Kieselsäure und zwar:

No. 1. 0,0320 g SiO_2 = 3,53 % der angewandten Menge;
No. 2. 0,0430 g SiO_2 = 4,75 „ „ „ „
No. 3. 0,0365 g SiO_2 = 4,03 „ „ „ „
im Mittel: = 4,44 %,

Weder die Art des Eingießens, noch die Temperatur hat also einen wesentlichen Einfluß; kleine Unterschiede bestehen ja augenscheinlich.

Bei einem vierten Versuche waren auf 100 ccm $CuSO_4$-Lösung = 0,796 g CuO 200 ccm Natriumsilicatlösung = 1,208 g SiO_2, also die doppelte molekulare Menge, genommen worden. Hier enthielt das Filtrat:

No. 4. 0,5295 g SiO_2 = 43,83 %.

Bei den drei ersten Versuchen war also die Umsetzung auf keinen Fall quantitativ als Bildung von Kupfersilicat verlaufen, da 4 % Kieselsäure, aber kein Kupfer, durchlief. Ein Teil des Kupfers ist also mit einem anderen Anion verbunden. Wenn man nun die doppelte Menge Silicat nimmt, so sollte man erwarten, daß außer diesen 4 % auch noch das im Über-

schuß zugesetzte zweite Mol. Na_2SiO_3 durchliefe, also im ganzen 54 % der angewandten Kieselsäure, da ein Grund zu weiteren Umsetzungen nicht ersichtlich ist. Man findet aber nur 43 % im Filtrat, folglich sind 11 % Kieselsäure mehr verbraucht worden, als vorher, davon 7 % über das molekulare Verhältnis zum Kupfer. Hier muß die Kieselsäure also ein anderes Kation gefunden haben. Man wird daher vermuten, daß in beiden Fällen „basische" Verbindungen entstanden sind, ähnlich denen, die bei der Bildung von Kupfercarbonaten aus Kupfersulfat und Sodalösung beobachtet werden. Um dies zu untersuchen, wurden drei weitere Versuche angesetzt im Verhältnis $CuSO_4 : Na_2SiO_3 = 1:2, 1:1, 2:1$. Infolge eines Rechenfehlers waren aber in der Kupfersulfatlösung ca. 12 % Kupfer mehr als angenommen worden war, nämlich 0,8927 g CuO in 100 ccm. Um gleichzeitig einen Einfluß der Zeit zu beobachten, blieben die Flüssigkeiten nach der Umsetzung 8 Wochen lang stehen. Dann ergab sich in den Filtraten bei:

No. 5. 100 ccm $CuSO_4$: 200 ccm Na_2SiO_3 = 1,1215 Mol CuO: 2,0 SiO_2.
0,3185 g SiO_2 = 26,37 %; Cu-frei; (6,27 % Na_2O im Niederschlag).

No. 6. 100 ccm: 100 ccm = 1,1215 g CuO: 1,0 SiO_2.
0,0075 g SiO_2 = 1,24 %; Cu-frei; sauer.

No. 7. 100 ccm: 50 ccm = 1,1215 g CuO: 0,5 SiO_2.
0,0435 g SiO_2 = 14,40 %; sauer.
0,2955 g CuO = 33,10 %.

Der kleine Überschuß an Kupfersulfat in Nr. 6 hat also die durchgelaufene Menge SiO_2 vermindert[1]); der große in Nr. 7 aber hat trotz der Gegenwart von reichlichen Mengen Elektrolyt diese Wirkung nicht gehabt, sondern im Gegenteil die Menge SiO_2 vermehrt, denn nun sind 14,40 % SiO_2 im Filtrat. Da 112,15 CuO auf nur 50 SiO_2 angewendet wurden, sollte man 62 % CuO im Filtrat erwarten, statt der gefundenen 33 %; es sind also 29 % in vorerst unbekannten Reaktionen verbraucht worden. Der Überschuß an SiO_2 in Nr. 5 beträgt rechnerisch 79 %; es finden sich aber nur 26 % im Filtrat. Während die sauren Flüssigkeiten bei 5 und 6 sich bald klar

[1]) Allerdings standen diese Versuche 8 Wochen lang, so daß auch ein Einfluß der Zeit vorliegen könnte! vgl. indessen unten No. 11 u. 12!

vom Niederschlag schieden, gab Nr. 7 eine trübe Flüssigkeit, die erst nach längerer Zeit klar wurde.

Merkwürdig schien es, daß das saure Filtrat von Nr. 6 kupferfrei war. Der Versuch wurde wiederholt und nun war im frischen Filtrat in der Tat Kupfer vorhanden, das aber beim längeren Stehen daraus verschwand. Zwischen Bodenkörper und Lauge finden also langsam ablaufende Umsetzungen statt.

Nochmals wurden drei Versuche angesetzt, nun aber mit genau abgeglichenen Lösungen, gleich nach der Umsetzung filtriert und die Filtrate analysiert.

No. 8. 150 ccm $CuSO_4$: 50 ccm Na_2SiO_3 = 3 CuO : 1 SiO_2.
0,0963 g SiO_2 = 31,87 % SiO_2; Cu-haltig.

No. 9. 100 ccm $CuSO_4$: 100 ccm Na_2SiO_3 = 1 CuO : 1 SiO_2.
0,0203 g SiO_2 = 3,35 % SiO_2; Cu-frei.

No. 10. 100 ccm $CuSO_4$: 200 ccm Na_2SiO_3 = 1 CuO : 2 SiO_2.
0,4835 g SiO_2 = 40,00 % SiO_2; Cu-frei.

Diese Versuche bestätigen die früheren. Bei Nr. 8 ist noch mehr Kieselsäure durchgelaufen, als bei Nr. 7; die Menge in Nr. 9 entspricht der von Nr. 1—3, die Nr. 10 bestätigt Nr. 4.

Die Aussagen der Versuche werden sofort klar, wenn man sie tabellarisch zusammenstellt, wie folgt:

	angewandt Mol.		gefunden im Filtrat
No.	CuO	: SiO_2	% der angew. Menge SiO_2.
8	3,00	1,00	31,87
7	2,24	1,00	14,40 (33,10 % CuO.)
6	1,12	1,00	1,24
1, 2, 3, 9,	1,00	1,00	3,35; 4,75; 4,03; 3,40.
5	1,12	2,00	26,37
4, 10	1,00	2,00	43,83; 40,00.

Bei einem noch etwas größeren Überschuß an $CuSO_4$ als im Versuch 6 kann vielleicht die durchlaufende Menge Kieselsäure noch vermindert werden, doch ist dabei natürlich nicht die Silicatbildung, sondern irgend welche andere Reaktion beteiligt. Vermehrt man den Überschuß einer der Komponenten, so steigt die Menge der Kieselsäure im Filtrat. Für einen Überschuß an Na_2SiO_3 ist das nicht wunderbar; wohl aber für einen solchen an Kupfersulfat. Man hat hier ein schönes Beispiel für die von dem einen von uns stets betonte

solbildende Wirkung von Elektrolyten vor sich, oder, da es sich hier um eine verhinderte Fällung handelt, von der „Schutzwirkung". Diese nimmt man bisher nur bei kolloidischen Stoffen an, wie Gelatine, Leim u. dergl., und nennt diese „Schutzkolloide". Sie besteht genau so bei Elektrolyten und man muß also auch konsequenterweise „Schutzelektrolyte" annehmen. Der ganzen Erscheinung liegen einfach chemische Ursachen zugrunde, die aufgesucht und in ihren Bedingungen festgelegt werden können. Unsere Versuche geben vorerst nur Richtlinien an. Mit der genaueren Durcharbeitung ist bereits begonnen worden.

Es war nun interessant, zu untersuchen, wie sich eine Silicatlösung verhalten würde, in der $Na:SiO_2 = 1:1$ ist. Dieselbe kann als eine Lösung von Bisilicat: $2NaHSiO_3$ aufgefaßt werden, oder als eine von $Na_2Si_2O_5$, also vom Natriumsalz einer Pyro- oder Dikieselsäure. Sie wurde hergestellt durch Lösung der berechneten Menge Kieselsäurehydrat in reiner Natronlauge und ebenfalls 0,1 mol. eingestellt. Die Analyse der Filtrate ergab:

No. 11. 50 ccm $CuSO_4$: 50 ccm $Na_2Si_2O_5 = 1:1$.
0,0270 g $SiO_2 = 4{,}47\,\%$; angewandt: 0,604 g.
No. 12. 50 ccm: 48,5 ccm = 1:0,983.
0,0190 g $SiO_2 = 3{,}24\,\%$ SiO_2.

Die Zahlen stimmen mit denen der vorigen Reihe auffallend überein. Auch die Abnahme der durchlaufenden Menge SiO_2 bei einem kleinen Überschuß des Kupfersulfates findet sich wieder. Man darf daraus schließen, daß in der Lösung ein einheitliches Ion vorliegt; da die Eigenschaften einer solchen Lösung von denen einer Bicarbonatlösung, die doch das nächste Analogon bietet, so stark abweichen, darf man vielleicht die Verbindung $Na_2Si_2O_5$ annehmen, doch ist das nur eine Vermutung.

Die erhaltenen Niederschläge sind hellblau, solange kein Überschuß an Kupfersulfat angewandt wird. Ist das der Fall, so werden sie mit dessen Menge zunehmend grünlicher. Nach einiger Zeit sieht man unter dem Mikroskop neben den blauen amorphen Teilen schöne grüne Kristalle.

0,2809 g grünes Präparat enthalten:
0,0397 g $SO_4 = 14{,}13\,\%$; 0,0542 g $SiO_2 = 19{,}27\,\%$,

so daß die grünen Anteile offenbar ein basisches Kupfersulfat vorstellen. Außerdem sind alle Niederschläge alkalihaltig. Genauere Zahlen wurden vorerst nicht angestrebt.

Wurden die Niederschläge an der Luft getrocknet, so gaben die amorphen harte hornartige Brocken, die grünen dagegen Pulver mit mehr oder weniger kristallinischer Beimengung.

Die amorphen blieben beim Zerreiben hellblau, wurden aber beim Erhitzen grün unter Wasserverlust:

0,2148 g	bei 100° = 0,0284 g = 13,22 %;		blaugrün.
„	„ 135° = 0,0381 g = 17,74 „		grün.
„	„ 200° = 0,0465 g = 21,65 „		dunkelgrün.
0,2633 g	geglüht = 0,0617 g = 23,43 „		schwarz.

Diese Farbenänderung erfolgt auch im zugeschmolzenen Rohr; da der Wasserdampf nicht entweichen kann, wäre eine Wiederaufnahme beim Erkalten möglich, doch findet ein Rückgang der Farbe nicht statt.

Fällt man Kupfersulfat mit Natronlauge und kocht dann, so wird der Niederschlag bekanntlich schwarz. Die blauen Silicatniederschläge verändern ihre Farbe bei andauerndem Kochen unter der Lauge nicht; sie werden nur augenscheinlich gelatinöser. Der Versuch beweist, daß Hitze allein die Grünfärbung nicht bewirkt. Auch darf man schließen, daß man es mit einem Silicat und nicht einem Gemenge von Hydroxyd und Kieselsäure zu tun hat.

Säuren, Schwefelwasserstoff zersetzen die Präparate. In starker Alkalilauge lösen sie sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auf. Schiff[1]) gibt an, daß sie in Ammoniaklösung ein komplexes Salz bilden.

2. Ferrosilicate.

Merkwürdig ist es, daß Ferrosilicate in der Natur und in den Schlacken sehr häufig vorkommen und sich als sehr beständig erweisen. Die fraglichen Körper haben blaugraue bis grüne Farbe, wie z. B. Augite, Olivine, Glimmer, Asbeste z. B. vom Kapland. Technisch verwertet wird als Farbe die Grünerde. Sie ist ein Verwitterungsprodukt mit wechselnder

[1]) Jahresbericht 1862, S. 202.

Zusammensetzung mit etwa: 21—23 % FeO, 41—51 % SiO_2, 3—7 % Al_2O_3 neben Kalk, Magnesia, Alkalien und Wasser. Im Mittel also $1FeO:2SiO_2$.

Die Körper, die bei unseren Versuchen entstanden, sind im Gegensatz zu den genannten leicht oxydierbar und unbeständig, sie werden selbst im verstopften Pulverglas in wenig Wochen gelb, während doch die Grünerde eine vorzüglich haltbare Farbe ist.

Den Grund dieser Erscheinung muß man vor allem darin suchen, daß die natürlichen Stoffe Verwitterungsprodukte von Verbindungen sind, die selber auf feurigem Wege entstanden. Außerdem machten wir die Beobachtung, daß unter sauren Laugen die Oxydation der Bodenkörper schnell zu braunen bis gelblichen Stoffen führte, unter alkalischen aber nur eine Verfärbung nach grau eintrat. Jene natürlichen Stoffe enthalten aber alle noch Basen. Man wird hierbei daran erinnert, daß auch Eisen selbst in alkalischen Laugen nicht rostet, also passiv ist.

Die Umsetzungen, die wir vornahmen, erfolgten wieder in 0,1 mol. Lösung; die Ferrosalzlösung wurde aus einer Mutterlösung bereitet, die mit Eisennägeln reduziert war. Sie gab, im Verhältnis 1:1 mit Natriumsilicatlösung gemischt, wiederum Filtrate, die kein Eisen, aber Kieselsäure enthielten, im Mittel 1,8 % SiO_2. Überschüsse der Komponenten steigerten die durchlaufenden Mengen in gleicher Weise, wie beim Kupfer.

Die Niederschläge sind, wenn man oxydfreie Lösungen anwendet, blaugrau, verändern sich aber sehr rasch, indem sie z. B. schon beim Absaugen braun werden. Dekantierte man nur die Flüssigkeit möglichst ab und ließ dann den Niederschlag in einer Schale eintrocknen, so war er grün, wie Grünerde, wurde aber nach dem Pulvern in einigen Wochen gelb. Ließ man den blaugrauen Niederschlag unter der Mutterlauge im bedeckten Gefäß stehen, so oxydierte er sich langsam von der Oberfläche aus und wurde braun. An der Grenzfläche gegen das unveränderte Oxydul lag ein grüner Streifen, offenbar eine Mischfarbe. Grünerde selbst ist aber unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich grün und kein Gemisch von Farben.

Kocht man die Niederschläge unter der Lauge, so verändern sie sich nicht, während ein teilweise oxydierter Niederschlag von Eisenoxydulhydrat unter seiner Mutterlauge schwarz wird: „Äethiops martialis". Merkwürdigerweise trat diese Schwarzfärbung nicht ein, als ein solcher Niederschlag erst mit Kieselgel gut verrieben und dann gekocht wurde. Ob man dabei eine Silicatbildung zwischen der Basis und der Säure als die Ursache annehmen darf, oder nur eine mechanische Wirkung, ist nicht klar. Das Gemisch oxydierte sich an der Luft bedeutend schneller als die gefällten Silicate.

3. Ferrisilicate.

Die Versuche wurden nicht weiter ausgedehnt, weil inzwischen sehr viel bemerkenswertere und wichtigere Beobachtungen bei Umsetzungen mit Ferrichloridlösungen gemacht worden waren.

Schon früher sind Umsetzungen mit Eisenchlorid und Wasserglas oder Kieselfeuchtigkeit gemacht worden, denen aber die nötige quantitative Genauigkeit mangelt, schon deshalb, weil die Reagenzien nicht definiert sind.

Eine große Rolle spielt in den Erörterungen jener Zeit der „Eisenbaum" und ähnliche „Metallvegetationen", welche entstehen, wenn man feste Salze oder konz. Lösungen unter Wasserglaslösungen bringt. Heute weiß man, daß es sich nur um osmotische Erscheinungen an amorphen Membranen handelt, welche an der Grenzfläche zweier Reagenzien ausgefällt werden.

Die Körper, welche durch Ausfällung von Metallsalzlösungen mit Wasserglas erhalten wurden, und aus deren meistens unvollständigen Analysen sich allerlei willkürliche Formeln abgeleitet finden, sind Gemenge unbestimmbarer Art. Man kann über sie nichts sicheres sagen, weil bei der Bildung teils infolge der stark alkalischen Silicatlösung Metallhydroxyd ausgefällt wurde, teils auch durch die von uns näher festgestellte Elektrolytwirkung überschüssige Kieselsäure, so daß der Niederschlag im ganzen nur als Gemenge betrachtet werden darf.

Auch bei den Umsetzungen mit Eisenchlorid benutzten wir 0,1 mol. Lösungen. Die Eisenchloridlösung wurde aus

einer 1,0 mol. von genau bekanntem Gehalte durch Verdünnung bereitet. Bei Versuchen in Siedehitze fiel in der Eisenlösung ein braunroter Niederschlag aus. Daher wurde sie mit 200 ccm 1,0 HCl im Liter versetzt, also mit 0,2 Mol und dieser Säureüberschuß durch Zusatz der berechneten Menge Natronlauge zur Silicatlösung ausgeglichen, so daß nach der Mischung Säure und Basis streng äquivalent waren. Die Umsetzung nach der Gleichung: $2FeCl_3 + 3Na_2SiO_3 = Fe_2(SiO_3)_2 + 6NaCl$ erfordert auf 100 ccm der Eisenlösung (a) 150 ccm der Natriumsilicatlösung (b). Es wurden 4 Parallelversuche angesetzt, z. B. Nr. 1 a:b, Nr. 2 b:a, beide bei Zimmertemperatur; Nr. 3 a:b, Nr. 4 b:a bei Siedehitze.

Die ausgefallenen Körper waren flockig und setzten sich verschieden schnell ab; die heißgefällten waren hellbraun, die anderen dunkelbraun. Die Flüssigkeiten darüber waren bald trüb, bald klar, ihre Reaktion sauer.

Die Analysen der Filtrate bei diesen Versuchen ergaben:

Angewandt: 100 ccm $FeCl_3$ = 0, 7990 g Fe_2O_3; 150 ccm Na_2SiO_3 = 0,906 g SiO_2.

No. 1.	0,2515 g SiO_2	= 27,67 %	0,0190 g Fe_2O_3	= 2,38 %
No. 2.	0,1730 „	= 19,09 „	0,0250 „	= 3,13 „
No. 3.	0,1885 „	= 20,81 „	0,0265 „	= 3,32 „
No. 4.	0,1655 „	= 18,26 „	0,0505 „	= 6,32 „
No. 5.	0,1170 „	= 12,91 „	0,0190 „	= 2,38 „
No. 6.	0,1237 „	= 13,65 „	— —	—
No. 7.	0,1245 „	= 12,64 „	0,0110 „	= 1,38 „
No. 10.	0,2642 „	= 29,16 „	—	—
No. 11.	0,1580 „	= 17,44 „	—	—
No. 12.	0,2642 „	= 29,16 „	—	—
No. 13.	0,1760 „	= 19,43 „	Spur	
No. 14.	0,2320 „	= 25,61 „	0,0045 „	= 0,56 „
No. 15.	0,1580 „	= 17,44 „	0,0030 „	= 0,37 „
No. 16.	0,2145 „	= 23,68 „	0,0031 „	= 0,38 „
No. 17.	0,2410 „	= 26,60 „	Spur	—
No. 18.	0,2290 „	= 25,28 „	„	—
No. 19.	0,2480 „	= 27,37 „	„	—
No. 20.	0,2405 „	= 26,55 „	„	—
No. 21.	0,2200 „	= 24,28 „	„	—
No. 22.	0,2920 „	= 32,23 „	„	—
No. 23.	0,2545 „	= 28,09 „	„	—
No. 24.	0,0545 „	= 6,05 „	„	—
No. 25.	0,0710 „	= 7,85 „	0,0535 „	= 6,67 „
No. 26.	0,1890 „	= 20,86 „	0,0075 „	= 0,94 „

Die Versuchsbedingungen sind von Nr. 13 ab aufs mannigfachste variiert worden, bald beide Lösungen heiß, bald nur die eine, bald filtriert, bald genutscht, 23 und 24 stehen 24 Stunden, bevor filtriert wird, 25 und 26 stehen über die Weihnachtsferien, danach erweist sich 25 als neutral, 26 als alkalisch.

Die Bodenkörper wurden einfach abfiltriert, nicht ausgewaschen, weil sie sich dabei zersetzen würden. Um eine Vorstellung von der Zusammensetzung zu geben, seien folgende Zahlen genannt:

No. 9.	39,35 %	SiO_2	45,48 %	Fe_2O_3	2,80 %	Na_2O	1,3 %	Cl	11,37 %	H_2O
No. 10.	36,65	„	46,27	„	2,76	„	1,4	„	13,10	„
No. 11.	39,55	„	46,63	„	2,82	„	1,6	„	10,95	„
No. 12.	37,71	„	47,76	„	2,32	„	1,5	„	12,54	„
No. 17.	33,45	„	42,95	„	4,68	„	—	„	19,03	„
No. 18.	30,99	„	39,83	„	4,11	„	—	„	24,96	„
No. 19.	29,91	„	41,36	„	3,57	„	—	„	25,29	„
No. 20.	31,74	„	41,02	„	4,43	„	—	„	22,09	„
No. 25.	26,39	„	18,53	„	15,74	„	10,37	„	(33,51)	„

Aus den angeführten Zahlen erkennt man ganz deutlich, daß wiederum von einer quantitativen doppelten Umsetzung, so wie sie die Gleichung annimmt, gar keine Rede ist. Auch hier läuft Kieselsäure, wie bei den früheren Versuchen durch, nun aber in sehr erheblicher Menge. Viel geringer ist die Menge des Eisens im Filtrat. Aber die Zahlen schwanken regellos hin und her. Da die Variation der Versuchsbedingungen daran nichts änderte, so mußten die Ursachen in der Natur der Reagenzien selbst liegen, doch blieben sie lange Zeit verborgen. Endlich fanden sich deren zwei.

Es war beabsichtigt gewesen, alle Lösungen genau in ihrem Gehalte zu dosieren, daher wurden sie quantitativ analysiert, auch die Eisenchloridlösung. Infolge eines Mißverständnisses hatte bei dieser der eine von uns aber nur das Eisen bestimmt und das Chlor aus dem gefundenen Eisen berechnet[1]), weil ein frisches von Kahlbaum bezogenes ganz reines Präparat vorlag, das „selbstverständlich“ nur $FeCl_3$ sein konnte. Als es dann aber auf Chlor untersucht wurde, zeigte sich, daß weniger als 3 Cl auf 1 Fe darin enthalten waren. Die Ana-

[1]) Vgl. Nachwort.

lysen wurden von Herrn Schweitzer mit großer Sorgfalt wiederholt und ergaben bei:

1. dem kristallinischen Salz von Kahlbaum: 1 Fe: 2,955 Cl,
2. einem Präparat des Laboratoriums: 1 Fe: 2,912 Cl,
3. sublimiertem $FeCl_3$: 1 Fe: 2,940 Cl.

Bei den äquivalent berechneten Umsetzungen war also immer zu wenig Chlor vorhanden gewesen. Dann war noch ein zweiter Fehler gemacht worden. Da ja die Basen und Säuren genau äquivalent berechnet waren, wurde als „selbstverständlich" nach der Reaktion eine neutrale Flüssigkeit erwartet. Sie war auch nur schwach sauer, daher wurde in der Meinung, es handele sich um die kleinen unvermeidlichen Fehler in der Dosierung, mit einigen Tropfen Natronlauge neutral gemacht. Dadurch waren zwei unkontrollierbare Fehlerquellen in die Versuche hineingeraten, denen die zuerst unerklärlichen Störungen zur Last fallen.

Natürlich wurden nun die Versuche mit Lösungen wiederholt, in denen auch das Chlor genau eingestellt worden war. Ehe über sie berichtet wird, sei noch einiges über das Verhalten von Eisenchloridlösungen bemerkt.

Versucht man viel des Handelssalzes in wenig Wasser zu einer sehr konzentrierten Lösung aufzulösen, so bildet sich, besonders bei alten schon etwas feucht gewordenen Präparaten ein heller Schaum oder ein mehr oder weniger gelblicher Niederschlag, bestehend aus basischen Salzen. Verdünnt man eine solche dunkelgefärbte Lösung, so wird sie heller und gelb. Erwärmt man sie dann langsam auf einer Asbestplatte, so beginnen bei bestimmter Temperatur rote Schlieren aufzusteigen und die Lösung wird rot, beim Erkalten geht die Farbe langsam zurück. Je nach der Verdünnung bildet sich bei ca. 80° oder höher ein feiner Niederschlag, dessen Menge beim Kochen wächst. Auch bei niederer Temperatur entsteht er, bei 60° in ca. 12 Stunden, bei 48° auf der Dampfheizung in ca. 48 Stunden, um so früher, je verdünnter die Lösung ist. Setzt man in der Hitze, ehe der Niederschlag erschienen ist, verdünnte Salzsäure zu, so fällt er schneller aus und löst sich erst in einem sehr beträchtlichen Überschuß nach langem Kochen; in konzentrierter Säure löst er sich natürlich schnell auf. Fügt man von Anfang an genügend Säure hinzu, dann

bleibt der Niederschlag beim Erhitzen aus. Er tritt aber wieder auf, wenn man zugleich Kochsalz hinzugibt, sodaß dann eine größere Menge Säure zur Vermeidung desselben notwendig wird. Ohne Säurezusatz trüben sich unter gleichen Bedingungen die Lösungen früher und stärker, welchen Kochsalz zugesetzt worden war. Diese basischen Körper werden also durch gleichionige Zusätze ausgefällt und nicht zurückgebildet, auch nicht durch verdünnte Salzsäure.

Die Aufklärung dieser interessanten Erscheinungen, über die Nicolardot[1]) gearbeitet hat, ist noch keineswegs erreicht. Es ist aber ohne weiteres einleuchtend, daß unter solchen Umständen auch kleine Abweichungen in den Versuchsbedingungen unerwartet große Wirkungen haben.

Mit den genau eingestellten Lösungen wurden nunmehr im Verhältnis $2\,FeCl_3 : 3\,Na_2SiO_3$ noch 4 Versuche bei Zimmertemperatur angestellt und die Reaktionsflüssigkeiten analysiert. Bei den Versuchen 25 und 26 wurde die Lösung von Eisenchlorid in die des Natriumsilicates gegossen, bei 27 umgekehrt; alle 3 wurden einfach filtriert, Nr. 28 = 27 wurde abgesaugt, da ein Unterschied in der Zusammensetzung des Filtrates beim Saugen einzutreten schien. Der Vergleich von 25 und 26 gab über die Reproduzierbarkeit Aufschluß.

Nunmehr waren nach erfolgter Umsetzung die Flüssigkeiten stets sauer, trotzdem die angewandten Basen (Na, Fe) und Säuren (SiO_3, Cl) sorgfältig äquivalent auf einander eingestellt waren. Folglich verläuft die Reaktion nicht in der Weise, wie es die Gleichung annimmt. Und wenn also andere Erscheinungen infolgedessen eintreten, „als man eigentlich erwarten sollte", so liegt das nicht an besonderen geheimnisvollen Eigenschaften der Kolloide, sondern an der falschen Erwartung, die aus falschen Voraussetzungen entstanden ist.

Die Flüssigkeiten sind zuerst trübe, während sich braune Niederschläge absetzen. Auch die Filtrate laufen anfangs trüb durch, bis sich eine feine Gelschicht auf dem Filter gebildet hat, durch die dann die Flüssigkeit goldgelb und blank abläuft. Dies beansprucht 1—3 × 24 Stunden. Beim Nutschen tritt dieselbe Erscheinung ein. Will man sogleich unter Minder-

[1]) Dissertation, Paris 1905.

druck filtrieren, so läuft alles trüb durch; läßt man aber zuerst die Gelschicht entstehen, und saugt dann erst an, so erhält man klare Flüssigkeiten.

Die Analysen der Filtrate, umgerechnet auf die Gesamtmenge, sind in der folgenden Tabelle enthalten, aus der auch in Prozenten die Menge der angewandten Reagenzien ersichtlich ist, die ins Filtrat überging; daraus ergibt sich von selbst die Zusammensetzung der Niederschläge.

No. 25—28. 100 ccm $FeCl_3$ = 0,7990 Fe_2O_3; 1,2110 Cl (+ 0,1475 Cl).
150 ccm Na_2SiO_3 = 0,906 SiO_2; 1,0580 Na_2O (+ 0,1265 Na_2O.

Die Klammer enthält den Überschuß an Cl über das Äquivalenzverhältnis, der durch die angegebene Menge Natron kompensiert wurde; rechnerisch fehlen 0,0027 g Na_2O = 0,85 ccm 0,1 NaOH. Angesetzt werden also:

$$^2/_2\ Fe_2O_3 + 3\,SiO_3 + 3{,}416\ Cl + 3{,}407\ Na.$$

Die Filtrate enthalten:

No. 25.	0,3300 g	SiO_2;	0,2359 g	Fe_2O_3;	—		1,161 g	Cl
	36,42 %	„	29,52 %	„	—		95,87 %	Cl
No. 26.	0,3100 g	„	0,2055 g	„	0,9105 g	Na_2O;	1,150 g	Cl
	34,22 %	„	25,72 %	„	86,06 %	„	94,96 %	Cl
No. 27.	0,3390 g	„	0,2330 g	„	0,9470 g	„	1,164 g	Cl
	37,42 %	„	29,16 %	„	89,51 %	„	96,12 %	Cl
No. 28.	0,3525 g	„	0,2590 g	„	0,9830 g	„	1,157 g	Cl
	39,68 %	„	32,42 %	„	92,91 %	„	95,54 %	Cl

Nunmehr stimmen die Versuche so gut überein, als man es unter diesen Umständen nur wünschen kann; denn die Umsetzungen erfolgen in der Nähe des Neutralpunktes, wo bei Kolloiden geringe Verschiedenheiten in der Menge der Reagenzien, wie sie schon beim Abmessen durch die Ablesungsfehler bedingt sind, ungemein großen Einfluß erlangen. Die Art des Zusammenmischens scheint die Ergebnisse zu beeinflussen, die des Filtrierens tut es sicher, doch kann man noch nichts genaueres aussagen, wegen der Differenzen, welche die Parallelversuche 25 und 26 aufweisen. Deren Grund muß erst durch noch viel genauere Versuche bestimmt werden.

Aus den Zahlen ergibt sich, daß besonders die durchgelaufene Eisenmenge von den Versuchsbedingungen in hohem Grade abhängt. Die Zahlen für die anderen Bestandteile sind

viel konstanter. Neuere Untersuchungen haben bestätigt, daß dabei die Zeit eine große Rolle spielt.

Da die angewandten Mengen bekannt sind, kann man die Zusammensetzung von Filtrat und Niederschlag aus den Analysen der Filtrate ableiten. In Molen ausgedrückt, ergibt sich folgendes:

(die erste Reihe = Filtrat, die zweite = Bodenkörper)

25.	1,093	SiO_2	0,590	Fe_2O_3	—		3,275	Cl
	1,907	„	1,410	„	—		0,141	„
26.	1,027	„	0,514	„	2,932	Na_2O	3,244	„
	1,973	„	1,486	„	0,475	„	0,172	„
27.	1,123	„	0,583	„	3,050	„	3,283	„
	1,877	„	1,417	„	0,357	„	0,133	„
28.	1,190	„	0,648	„	3,166	„	3,264	„
	1,810	„	1,352	„	0,242	„	0,152	„

Danach sind also wieder keine definierten Körper, sondern Gemenge entstanden. Wieder ist viel Kieselsäure, nun aber mit viel Eisen durchgelaufen: Na und Cl sind weder im Niederschlag noch in der Lauge äquivalent, wie denn überhaupt die Äquivalente Basis und Säure in beiden sich nicht aufheben, sodaß der Niederschlag noch OH, die Lauge H enthalten muß, was ja die saure Reaktion auch bestätigt. Die Rechnung gestaltet sich, wie folgt: für die Filtrate:

	Äquivalente der Säuren:		Äquivalente der Basen:	
26.	2,0532	SiO_2	1,5432	Fe
	3,244	Cl	2,9324	Na
Sa.	5,297	Säuren.	Sa. 4,4756	Basen.
—	4,476			
	0,821	Differenz.		
27.	2,245	SiO_2	1,7496	Fe
	3,283	Cl	3,0500	Na
Sa.	5,528	Säuren.	Sa. 4,7996	Basen.
—	4,799			
	0,729	Differenz.		
28.	2,381	SiO_2	1,945	Fe
	3,264	Cl	3,166	Na
Sa.	5,645	Säuren.	Sa. 5,111	Basen.
—	5,111			
	0,534	Differenz.		

Diese Beobachtung bestätigt andere Beobachtungen, die der eine von uns (J.) wiederholt gemacht hat. Gibt man näm-

lich zu einer Natriumsilicatlösung einen Indikator, z. B. Methylorange oder auch Phenolphtaleïn, so wird er bei der Abscheidung eines Gels zum großen Teil mitgerissen. Wenn dann die Flüssigkeit schon längst die sauere Farbreaktion angenommen hat, zeigt das Gel noch die alkalische, trotzdem es doch in der saueren Flüssigkeit ist.

Diese Verhältnisse im einzelnen aufzuklären, erfordert noch viel mühsame Kleinarbeit!

Wir haben nun mit den Filtraten eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die neue Überraschungen boten.

1. bei Erwärmung der goldgelben Filtrate ging die Farbe schon bei ca. 40° auf der Dampfheizung in Rot über, ähnlich wie bei den Eisenchloridlösungen auf der Asbestplatte. Aber die Farbe blieb nunmehr so und ging nicht zurück, auch nicht nach Monaten. Also hat eine dauernde Veränderung stattgefunden. Auch bildete sich bei langem Stehen bei ca. 50° keine Trübung, wohl aber nach halbstündigem Kochen. Über braunen Flocken stand beim Erkalten eine klare Flüssigkeit. Analyse:

100 ccm Filtrat No. 26 enthalten:

	0,0620 g SiO_2 :	0,0411 g Fe_2O_3	= 1 : 0,251 Mol.
gekocht:	0,0480 g „	0,0035 g „	= 1 : 0,028 Mol.
	= 77,42 % „	8,52 % „	

Es ist also hauptsächlich Eisen gefällt worden, während Kieselsäure durchlief.

2. Außer durch Wärme ließ sich auch durch Salzzusatz ein flockiger Niederschlag erzielen, der im Laufe einiger Tage entstand. Die Flüssigkeit blieb schwach gelb gefärbt.

	50 ccm Filtrat:	+ 10 g $Na_2SO_4 . 10\ H_2O$:	
vorher:	0,0310 g SiO_2 :	0,0205 g Fe_2O_3	= 1 : 0,251 Mol.
nachher:	0,0277 g „ :	0,0065 g „	= 1 : 0,089 „
	89,34 % „ :	31,54 % „	

Es ist also weniger ausgefällt worden als beim Kochen, namentlich weniger Eisen.

3. Natürlich entstehen Fällungen auch bei der Neutralisation der sauren Filtrate mit Alkali; dabei ließen sich eine Menge Beobachtungen machen. Die zutröpfelnde Lauge ruft in den gelben Lösungen nach einiger Zeit eine Trübung hervor, die mit der Zugabe steigt und bei einem bestimmten Zusatz

zu Flocken zusammengeht, indem eine ganz klare Flüssigkeit entsteht. Nach allgemeiner Erfahrung ist dies der Neutralpunkt, der sich mit Indikatoren schwer feststellen läßt, da mit der gelben Lösung Mischfarben entstehen. Die 4 Filtrate verbrauchten bis zu diesem Punkte, wenn 50 ccm angewandt wurden:

	Gehalt an:		verbraucht ccm für		%		1 SiO_2 : Mol.	
No.	SiO_2	Fe_2O_3	g NaOH	1 Lösg.	SiO_2	Fe_2O_3	Fe_2O_3	NaOH
1.	0,0330	0,0236	0,0112	55,92	36,42	29,52	0,2701	0,5117
2.	0,0310	0,0205	0,0092	45,94	34,22	25,72	0,2500	0,4476
3.	0,0339	0,0233	0,0116	57,90	37,42	29,16	0,2598	0,5158
4.	0,0353	0,0259	0,0128	63,90	39,68	32,42	0,2774	0,5467

Die Zahlen stimmen gut überein und gehen dem Gehalte an Eisenoxyd parallel. Die molekulare Berechnung zeigt, um welch beträchtliche Mengen Alkali es sich dabei handelt.

Setzt man jetzt nach Erreichung des Neutralpunktes noch mehr Alkali hinzu, so wird die Flüssigkeit nicht alkalisch, sondern bleibt neutral. Erst nach einem erheblichen Zusatz tritt die alkalische Reaktion auf.

		ccm Alkali bis		ccm pro 1		Mole NaOH: 1 SiO_2		Sa. Mol.
		a neutr.	b alkal.	a	b	a	b	NaOH
No. 2.	50	2,30	1,40	46,0	28,0	0,4476	0,2725	0,7201
No. 3.	25	1,44	1,10	57,6	44,0	0,5158	0,3940	0,9098
No. 4.	25	1,65	1,00	66,0	40,0	0,5467	0,3313	0,8780

Also mußte noch rund $^2/_3$ der Menge Lauge zugesetzt werden, die bis zum Eintritt der neutralen Reaktion nötig gewesen war. Die Gesamtmenge NaOH ist offenbar ungefähr proportional der Kieselsäure. Je größer der erste Zusatz war, um so kleiner war der zweite. Auf die angewandten Mengen berechnet, ergibt die hier gefundene Gesamtmenge: $2\,FeCl_3 + 3\,Na_2SiO_3 + 2{,}5\,NaOH$. Nun sind aber nur 37 % der angewandten SiO_2 durchgelaufen! Da auch der abfiltrierte Niederschlag Alkali verbrauchen würde, so ist dies nur eine untere Grenzzahl und es werden also ganz erstaunliche Mengen „absorbiert“. Es wird nicht so ganz einfach sein, für diese die Oberfläche herauszurechnen, an der solche Mengen durch „Kapillarattraktion“, „Oberflächenenergie“ u. dergl. „adsorbiert“ sind!

Bei diesen Versuchen war von dem bei der Neutralisation

ausgefallenen Bodenkörper nicht abfiltriert worden; geschah dies, so verhielt sich das Filtrat ebenso, nur bedurfte es bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion einer geringeren Menge Alkali:

50 ccm neutrales Filtrat enthalten: 0,0170 g SiO_2, also ungefähr die Hälfte der ursprünglichen Menge und brauchten: 0,9 ccm NaOH bis zur alkalischen Reaktion = 18 ccm pro L., also nicht ganz halb so viel als früher.

Die ausfallenden Niederschläge erscheinen flockiger und lockerer, nicht so schleimig, als die bei den Umsetzungen selbst entstehenden. Sie haben die merkwürdige Eigenschaft, daß sie frisch entstanden sich leicht wieder in Säure lösen, nach einigen Tagen nicht mehr, auch nicht in einem großen Überschuß. Konzentrierte Säure löst zwar, scheidet aber nach kurzer Zeit eine farblose Gallerte ab. Solche Zeitwirkungen beobachtet man hier überall. Läßt man z. B. eine der Flüssigkeiten, der man bis zur deutlich alkalischen Reaktion Natronlauge zugesetzt hat, über Nacht stehen, so wird sie wieder neutral. Bei erneutem Zusatz wiederholt sich das 2—3 mal, ehe die Reaktion bleibt. Ein Rückgang der einmal erreichten neutralen Reaktion findet dagegen nicht statt.

Die durch Erwärmung rot gewordenen Flüssigkeiten verhielten sich wie die gelben, nur entstand bei ihnen sofort auf Zusatz des Alkalis ein voluminöser Niederschlag, der sich anfangs beim Umschütteln wieder auflöste, während die gelben Lösungen sich nur allmählich zunehmend trübten. Auch dies beweist, daß irgend welche wesentlichen Veränderungen mit der Rotfärbung verbunden sind.

Wiederum wurde die Wirkung eines Überschusses an einem der Reagenzien auf das Resultat geprüft.

Goß man die Lösungen im Verhältnis 1 $FeCl_3$: 1 Na_2SiO_3 zusammen, so enstand sofort eine bräunliche Trübung; die aber alsbald verschwand, sodaß nach einiger Zeit eine vollkommen klare, saure Flüssigkeit entstanden war. Diese Umsetzung kann analytisch nicht untersucht werden, sondern nur mit physikalischen Methoden.

Bei der Umsetzung im Verhältnis 1 $FeCl_3$: 3 Na_2SiO_3 war im Filtrat Eisen nur in Spuren, wenn man gleich absaugte. Blieb aber der Niederschlag über Nacht mit der Lösung stehen,

und wurde dann abfiltriert, nicht abgesaugt, was mehrere Tage dauerte, so lieferte er ein gelbes, etwas opalisierendes Filtrat. Es enthielt:

0,3245 g SiO_2 = 35,82 %; 0,0335 g Fe_2O_3 = 8,38 % des angewandten. Es hat sich also reichlich Eisen wieder aufgelöst. Merkwürdigerweise sind auch diesmal wieder 35 % der angewandten Kieselsäure im Filtrat, gerade wie bei den Umsetzungen im Verhältnis 2:3, die Eisenmenge ist dagegen auf etwa ein Drittel zurückgegangen. Bei den Versuchen mit $CuSO_4$ hatte jeder Überschuß eines Teiles die Löslickkeit ebenfalls vermehrt.

Bei diesen Umsetzungen in nicht äquivalenten Mengen ist nun nicht bloß Eisen bzw. Kieselsäure im Überschuß, sondern auch die damit verbundene Säure und Basis. Daher machten wir noch eine Versuchsreihe, in der wir auch diesen Überschuß durch Zusatz der äquivalenten Menge Natronlauge oder Salzsäure neutralisierten. Beim Umsatz: $1\,FeCl_3 + 1\,Na_2SiO_3$ bleibt ein Cl im $FeCl_3$ unberührt, die Gleichung müßte also lauten:

$FeCl_3 + Na_2SiO_3 = Cl \cdot Fe \cdot SiO_3 + 2\,NaCl$. Durch die Hydrolyse des $Cl \cdot Fe \cdot SiO_3$ würde dann Cl' und H' d. h. saure Reaktion entstehen können. Wir setzten also ein NaOH hinzu: $FeCl_3 + Na_2SiO_3 + NaOH = Fe \cdot OH \cdot SiO_3 + 3\,NaCl$; nun könnte eine neutrale oder alkalische Flüssigkeit entstehen. Es wurde angesetzt:

No. 29.	1 $FeCl_3$	+ 1 Na_2SiO_3	(+ 1 NaOH).	
No. 30.	1,25 „	+ 1,5 „	(+ 0,75 „).	
[No. 31.	2,0 „	+ 3,0 „	(+ 0,0 „)]	= No. 25 u. 26.
No. 32.	1,5 „	+ 3,0 „	(+ 1,5 HCl).	
No. 33.	1,0 „	+ 3,0 „	(+ 3,0 „).	

Nach der Umsetzung reagierten alle 5 Flüssigkeiten sauer, 29 und 33 aber nur schwach; in allen war ein Niederschlag entstanden, mit einer je nach der mitausgefallenen Menge Kieselsäure mehr oder weniger hellen Farbe. Nach der Filtration war 29 neutral geworden. Von den Niederschlägen war 31 am dunkelsten, 33 hellbraun. Die klaren Filtrate waren verschieden stark gefärbt. Auch sie wurden beim Erhitzen dunkler.

Die Analyse der Filtrate ergab folgendes:

	angewandt ccm		gefunden:				
	$FeCl_3$	Na_2SiO_3	g SiO_2	%	g Fe_2O_3	%	
No. 29.	100	100	0,0522	8,64	Spur		
			0,0527	8,73	„		
No. 30.	125	150	0,2180	24,60	0,1835	18,37	
			0,2290	25,28	0,2050	20,52	
No. 31.	100	150	0,3300	36,42	0,1651	20,66	= No. 25
			0,3100	34,22	0,2055	25,72	= No. 26
No. 32.	75	150	0,3011	33,24	0,1485	24,79	
			0,3004	33,16	0,1460	24,36	
No. 33.	50	150	0,2550	28,15	0,0300	7,51	
			0,2690	26,69	0,0375	9,39	

Hier ist also die durchgelaufene Menge um so größer, je mehr man sich dem äquivalenten Verhältnis nähert, um so geringer, je größer der Überschuß des einen Reagenzes ist. Das ist genau das Umgekehrte, wie bei den Umsetzungen mit Kupfersulfat. Nun muß man aber beachten, daß damals der Überschuß an Säure oder Basis nicht mit Lauge oder Säure kompensiert wurde. Daher spielt dieser Überschuß eine wesentliche solbildende Rolle, deren besondere Art aber noch nicht angegeben werden kann.

Neutralisierte man hier die Filtrate mit Natronlauge, so trat in denen, die wenig Eisen enthielten, ein Niederschlag nur dann ein, wenn man sich dem Neutralpunkte sehr vorsichtig näherte; gelangte man aber schnell über diesen ins alkalische Gebiet, so blieb alles gelöst. Das Filtrat von Nr. 33 ließ sich durch überschüssiges Alkali in eine alkalische Lösung umwandeln. In 31 und 32 traten nach Zugabe überschüssigen Alkalis aber alsbald Fällungen auf. Alkali hält also Eisen neben Kieselsäure bis zu einem gewissen Betrage gelöst, eine bemerkenswerte Tatsache.

Wieder wurde ein Versuch angeschlossen, mit einer Bisilicatlösung in äquivalenten Mengen 2 : 3. Das Gemisch reagierte ebenfalls sauer. Das Filtrat enthielt: 23,11 % der angewandten SiO_2, also analog den Umsetzungen mit Na_2SiO_3, aber nur 8,95 % des angewandten Eisens. Auch diese Lösungen absorbierten stark Alkali. Als zu 100 ccm 0,1 mol. $FeCl_3$-Lösung 150 ccm 0,1 mol. $Na_2Si_2O_5$-Lösung, die mit 75 ccm 0,1 NaOH versetzt waren, also $2\,FeCl_3 + 3\,Na_2Si_2O_5 + 1{,}5\,NaOH$,

zugegeben wurden, war die Umsetzungsflüssigkeit zuerst alkalisch; am anderen Morgen aber war sie neutral und blieb so. Das Alkali war also glatt verbraucht worden, sodaß auch die ausfallenden Niederschläge Alkali aufnehmen, wie zu erwarten war. Auch hier ist die Menge wieder sehr erheblich und würde noch größer sein, hätte man die alkalische Reaktion zu erzielen gesucht.

Aus den geschilderten Untersuchungen, die das Resultat recht unangenehmer, mühsamer und wegen der immer wieder auftauchenden neuen Verwickelungen zuweilen entmutigender Arbeiten waren, erwächst eine Unzahl von neuen Fragen, sowie man die Einzelheiten aufklären und deuten will. Fast jeder der angeführten Schritte bietet die Grundlage zu einer ausgedehnten Sonderuntersuchung, welche den Einfluß der verschiedenen Versuchsbedingungen festzustellen hat. Besonderes Interesse beansprucht dabei die Frage, in welcher Weise die großen Mengen Alkali gebunden werden mögen? Vorerst kann man darüber nur Vermutungen hegen, für welche sowohl die natürlichen Silicate, als auch die komplexen Eisensäuren die Grundlage zu bieten vermögen.

Das eine geht aber mit Sicherheit aus den Beobachtungen hervor, daß die den Erscheinungen zu grunde liegenden Reaktionen der Kolloide rein chemischer Natur sind und in bestimmten Verhältnissen ablaufen, die sich durch quantitative chemische Untersuchungen feststellen lassen. Diese müssen mit einer Genauigkeit angestellt werden, welche hohen Anforderungen genügt und bedürfen wiederholter Kontrolle, ehe man gesicherte Schlußfolgerungen ziehen kann.

Inzwischen hat Herr Lincke weitere Untersuchungen begonnen.

Zusammenfassung.

1. Die Umsetzungen zwischen $CuSO_4$, $FeSO_4$, $FeCl_3$ und Na_2SiO_3 in wäßrigen Lösungen verlaufen nicht im Sinne der Gleichungen, die man dafür aufstellen kann.

2. Nimmt man äquivalente Mengen der Reagenzien, so erhält man sauere Umsetzungsflüssigkeiten, in denen man Kieselsäure findet, bei $FeCl_3$ in erheblicher Menge. Metall

befindet sich in den Filtraten in wechselnden Mengen, abhängig von der Reaktion der Flüssigkeit, besonders reichlich bei den Umsetzungen mit Eisenchlorid. Bei Gegenwart von viel Alkali geht Metall mit Kieselsäure in Lösung.

3. Überschuß eines der Komponenten steigert die Menge der durchgelaufenen Anteile, steigend mit dem Überschuß nach beiden Seiten von einem Minimalwert aus.

4. Besonders verwickelt sind die Umsetzungen mit $FeCl_3$. Die sauren Filtrate verbrauchen bis zur Neutralisation erhebliche Mengen Alkali; ehe dann alkalische Reaktion auftritt, werden weitere große Mengen davon glatt gebunden. Daran beteiligen sich außer den Niederschlägen Körper, die in den Flüssigkeiten gelöst sind. Die aufgenommene Menge Alkali ist der vorhandenen Menge Kieselsäure ziemlich proportional.

5. Aus den klaren Filtraten fallen durch Salzzusatz, durch Erwärmung und durch Neutralisation Stoffe aus, die jedesmal andere Zusammensetzung aufweisen. Bei der Erwärmung treten bleibende Umwandlungen ein.

6. Bei vielen der beobachteten Vorgängen hat die Zeit einen Einfluß infolge langsam ablaufender Umsetzungen, die sich namentlich zwischen Lauge und Bodenkörper abspielen.

7. Frisch gefällt lösen sich die Niederschläge bei Zugabe von Säure; nach einiger Zeit tun sie es nicht mehr.

8. Bei der Filtration der trüben Reaktionsflüssigkeiten erhält man klare Filtrate erst, wenn sich eine Gelschicht auf dem Filter ausgebildet hat.

9. Reine Ferrosalzsilicate sind blaugrau und werden durch Oxydation gelb, über grüne oder braune Zwischenstufen.

10. Die Kupfersilicate sind blau; beim Entwässern werden sie grün. Niederschläge, erhalten mit überschüssigem Kupfersulfat, sind auch mehr oder weniger grün infolge Bildung basischer kristallisierender Kupfersulfate.

11. Kocht man die Silicatniederschläge unter den Laugen, so werden sie nicht so verändert, wie Hydroxydniederschläge. Verreibt man letztere mit Kieselgel, so bleiben die Veränderungen ebenfalls aus.

12. Lösungen von $Na_2Si_2O_5$ oder $2NaHSiO_3$, die analytisch identisch sind, verhalten sich genau so, wie solche von Na_2SiO_3. Man darf in ihnen daher auch ein einheitliches Anion, vielleicht Si_2O_5'', annehmen.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

Nachwort

von

Eduard Jordis.

Die auf Seite 248 besprochenen Irrtümer geben mir Veranlassung, auf einen Mangel des Anfangsunterrichtes in der Chemie hinzuweisen, dessen Folgen man häufig in der Literatur begegnet. Der Studierende nimmt aus den Vorlesungen, wie aus dem Praktikum, namentlich aus der analytischen Tätigkeit die Überzeugung mit sich, daß in einer chemischen Verbindung die Komponenten immer und unter allen Umständen nur in bestimmtem, ganzzahligem Verhältnis zu einander stehen könnten nnd daß ein „rein" dargestelltes Salz daher seiner chemischen Formel genau entspräche. Dieser Irrtum ist ganz allgemein verbreitet, trotzdem die genauesten Untersuchungen, die Atomgewichtsbestimmungen, ja gerade im Gegenteil beweisen, daß selbst kristallisierte Verbindungen nur unter ganz bestimmten und schwer einzuhaltenden Bedingungen der chemischen Formel entsprechen, sonst aber nicht. Bei technischer Darstellung im großen können viele Salze zwar wirklich rein gewonnen werden, damit ist aber noch nicht gesagt, daß sie auch der Formel streng entsprechen und daß nicht einer der Komponenten darin im Überschuß vorliegt. Darüber kann nur die genaue vollständige quantitative Analyse vergewissern. Ohne diese hat die Angabe, daß Lösungen „aus garantiert reinen Reagenzien" bereitet seien, gar keinen Wert, um so weniger, als nach der Lösung die Komponenten in der Flüssigkeit bei Salzen, die Hydrolyse erleiden, nicht mehr in dem Verhältnis stehen, als vorher in dem Kristall. Es kostet regelmäßig Mühe, ehe der

Schüler gelernt hat, zwischen der theoretischen Richtigkeit und der praktischen Tatsache zu unterscheiden, weil im Studiengang diese Dinge nicht genügend betont werden. Außerdem führt ihn die Tatsache irre, daß in der Literatur der letzten 20 Jahre fast allgemein der Gehalt einer Salzlösung, wenn überhaupt eine Analyse ausnahmsweise mitgeteilt wird, aus dem analytisch bequemer bestimmbaren Bestandteil durch Äquivalenzberechnung erschlossen wird, trotzdem das in so vielen Fällen direkt falsch ist, sicher überall da, wo die Hydrolyse hineinspielt.

Der zweite Irrtum aus gleicher Ursache besteht in dem festen Glauben, daß wenn Säuren und Basen äquivalent abgeglichen sind, die Reaktionsprodukte neutral sein müßten, weil es doch die Reaktionsgleichung so verlangt. Es wird nicht genügend betont, daß wenn ein Vorgang der Gleichung entspricht, diese streng gilt, nicht aber umgekehrt, bei unbekannten Reaktionen, die Möglichkeit eine Gleichung aufzustellen, auch schon eine Gewißheit über den Ablauf derselben bietet, da in solchen Fällen vielmehr zuerst die Richtigkeit der Gleichung und aller Annahmen zu beweisen ist.

Diese beiden Irrtümer haben in dem genannten Falle besonders störende Folgen gehabt, wie es sonst nicht leicht der Fall ist. Daher ist wohl, da sich die Erscheinung häufig beobachten läßt, der Hinweis am Platze, diese Dinge im Anfangsunterricht mehr hervorzuheben.

Über Farbstoffbildung im Ultraviolett;

von

C. Schall.

Vor kurzem habe ich eine Art Reagenzpapier auf kurzwellige Strahlen beschrieben.[1]) Dasselbe besteht aus Kreidepapier, getränkt mit einer wäßrigen p-Phenylendiamin-Lösung, versetzt mit einer, etwa der Bildung von $C_6H_4(NH_2)_2NHO_3$ entsprechenden Menge verdünnter NHO_3 und rasch und vorsichtig getrocknet. Es konnte die schnelle und intensive Bläuung desselben bei Bestrahlung durch eine Quarzquecksilberbogenlampe auf der Bildung eines nach calorimetrischen Messungen Vignons[2]) sehr wohl existenzfähigen festen salpetersauren p-Phenylendiamins und seiner Lichtempfindlichkeit beruhen. Bemerkte diese Eigenschaft doch schon Gabutti[3]) am entsprechenden Salz des m-Phenylendiamins $C_6H_4NH_2)_2(HNO_3)_2$. Da ich in der Literatur nichts weiter bezügliches zu finden vermochte, habe ich reines p-Diamin mit zwei Äquivalenzen 1,27 oder 2,02 normaler HNO_3 in gelinder Wärme aufgenommen, eventuell etwas eingedampft, oder eisgekühlt, worauf beim Erkalten so gut wie farblose, durchsichtige Blättchen (als Haufwerk oder in Strahlen geordnet) anschossen, die nach dem Trocknen auf Ton und in gelinder Wärme (im evakuierten Exsikkator) lieferten (auch nach Umkristallisation, eventuell mit Tierkohle aus Wasser):

	Berechnet für $C_6H_4(NH_2)_2\,2HNO_3$:	Gefunden: I.	II.
NHO_3	53,83	54,12	54,0 %.

(Tiltration mit n/10-Baryt und Phenolphtalein in genügend verdünnter Lösung[4]), Verreibung mit genau bemessener Natronlauge lieferte das Diamin zurück.)

---

[1]) Phot. Wochenbl. 33, S. 321; Centralbl. 1907, II, S. 1442.
[2]) Compt. rend. 106, S. 1671.
[3]) Ref. Centralbl. 1902, I, S. 715.
[4]) Mentscutkin, Ber. 1883, S. 316; Astruc, Compt. rend. 129, 1021.

Im Licht der Heräuslampe färbt sich nun dieses trockene, reine Präparat in dünner Schicht gelb, dann braun bis graubraun, mit der Insolationsdauer immer dunkler, ja es trat sogar an einer Stelle, an der die Temperatur in der Nähe der Beleuchtungsquelle 60° kaum erreicht haben mochte, Aufblähen unter momentaner stürmischer Zersetzung und Verkohlung ein.[1]) War die Verbindung aber nicht ganz trocken und rein, oder die Unterlage feucht, so machte sich Blaufärbung bemerklich, die ein mit der konzentrierten Lösung getränktes, nicht zu scharf entwässertes Kreidepapier sofort bei Betrahlung (eventuell nach Anhauchen oder Liegenlassen) zeigte. Dies deutete auf hydrolytische Säureabspaltung und regte den Versuch der Darstellung eines Salzes $C_6H_4(NH_2)_2HNO_3$ an. Bei Zusammenbringen gleicher Äquivalente verdünnter Säure und Basis (s. o.) und Verdunstung im evakuierten Exsikkator (10—11 mm Druck) oder nur unter Anwendung von Kälte (2,02 n-Säure) schieden sich feine durchsichtige Nädelchen ab, die tontrocken noch eine schwach grauviolette Färbung behielten. Gefunden wie oben (auch nach zweimaliger Umkristallisation mit Eiskühlung nach möglichst geringer Erwärmung):

	Berechnet für $C_6H_4(NH_2)_2NHO_3$:	Gefunden: I.	II.
NHO_3	36,83	37,3	37,0 %.

Diese Nädelchen würden in ihrer Zusammensetzung dem von Vignon[2]) seinerzeit erhaltenen schwefelsauren Salz $C_6H_4(NH_2)_2.H_2SO_4$ entsprechen. Sie färben sich nun in festem Zustand unter dem Einfluß des Ultraviolett in ein paar Augenblicken grün bis grünblau, auf Kreidepapier in erwähnter Art gebracht, tritt die bereits (a. a. O.) beschriebene blaue Färbung auf, sodaß der eigentliche Erreger der Farbwirkung in der eben aufgeführten Substanz zu suchen ist.

Dem Einfluß des kurzwelligen Lichtes auf den freien[3]) und

---

[1]) Bei intensivem Trocknen auf dem Wasserbad geschah Gleiches, aber ruhig und bei der ganzen Menge.

[2]) Ber. soc. chim. 50, 153.

[3]) Lenard, Wied. Ann. N. F. 51, 232; 1900 (4), 403; Nernst, Jahresvers. d. Deutsch. Elektroch. Ges. 1884, S. 38; Goldstein, Ber. 1903, S. 3042; Regener, Sitzungsber. d. k. pr. Ak. d. W. 1903, S. 1015 und 1904, S. 1228.

z. B. in der Salpetersäure[1]) und Nitrogruppe[2]) gebundenen Sauerstoff ist durch eine ganze Reihe von Forschern nachgespürt worden. Der gebundene O wird gewissermaßen beweglicher und reagiert möglichst auf die eigene Molekel, wenn die Bedingungen hierfür günstig sind. Die bekannte, mehr als eine Stunde im Sonnenlicht beanspruchende Indigobildung Englers und Dorants[2]) aus o-Nitrobenzyliden-Acetophenon läßt sich z. B. als eventuelle Demonstration in etwa 5—15 Minuten mit Quarzquecksilber-Bogenlampe[3]) nach Heräus zweifellos erzielen.[4]) Im letzten Berichteheft (1907, 4914) hat schließlich Thiele damit die Reduktion von KNO_3 zu Nitrit ausgeführt.

Demnach dürfte es sich auch im vorliegenden Fall, jedenfalls primär um eine sozusagen Aktivierung des Sauerstoffs der Salpetersäure vom p-Diamin, d. h. um einen intramolekularen Oxydationsprozeß handeln, da ein gegenseitiger der Moleküle nicht ausgeschlossen, aber nach dem Angeführten weniger wahrscheinlich ist. Auch das in der Nähe der Heräuslampe erzeugte Ozon scheint wirkungslos. Das angeführte Reagenzpapier bläut sich, auch wenn es in einer wasserstoffdurchströmten Quarzröhre befindlich, ebenso mißlang es, durch Anblasen desselben mit ozonisierter Luft Färbung zu erzielen. Da reines Diamin dieselbe ebenfalls nicht zeigt, dürfte die an die Basis gebundene Salpetersäure die Ursache sein und zwar, nach Thieles Versuchen, unter gleichzeitiger Reduktion zu Nitrit.

Sulfat (Vignons Salz, S. 263) und Hydrochlorid des Diamins blieben dementsprechend im kurzwelligen Licht auf dem Papier so gut wie unverändert (und als Kristalle), ganz anders als das Para- färbten es Präparate des Meta- und

---

[1]) J. M. Eder, Photochemie, III. Aufl., S. 148—149.

[2]) Engler u. Dorant, Ber. 1895, S. 2497; Ciamician u. Silber, a. a. O. 1902, S. 3596; Sachs u. Hilpert, Ber. 1904, S. 3428 u. a. m.

[3]) Nach Heräus.

[4]) Im sonnenhellen Zimmer (sonst 15—30) in einer noch besser von Wasserstoff durchströmten Quarzröhre (110 V. 9—7 Amp.). Diese, nicht sehr gleichmäßig geblasen, zeigte Umwandlung intensivist bestrahlter Kristalle. Bei Behandlung der 2—3 g mit Äther-Alkohol, Stehenlassen und vorsichtigem Abgießen vom Abgesetzten lieferte dasselbe mit ca. 1 ccm Chloroform gelöst deutlich das Indigo-Absorptions-Spektrum.

Ortho-Isomeren (zu gleichen Molekülen mit 2,02 normaler HNO_3 aufgenommen), besonders ersteres.

Bestrahlt man wiederholt das an 1 Äquivalent HNO_3 gebundene Diamin unter öfterer Verreibung, um größere Mengen des grünen bis blauen Stoffes zu erhalten, und behandelt dann unter Schütteln mit Äther und sehr verdünnter Natronlauge, so erscheint ersterer alsbald bräunlich-rot. Genau so verhält sich ein von L. Jackson und Calhane[1]) aus p-Phenylendiamin und Brom in ätherischer Lösung erhaltenes, gleichfalls blaues Salz, das auch, nach Pringsheims (a. a. O. 1905, S. 3354) Ergebnissen zu schließen, wohl das Bromhydrat des Phenylendiimins, $C_6H_4(NH)_2HBr$, enthalten dürfte. Auch die Zersetzlichkeit gegen Wasser und Alkohol und die geringe Beständigkeit überhaupt ist gleichfalls gemeinsam.[2])

Schließlich haben milde Oxydation des p-Phenylendiamins mit und ohne Gegenwart von Wasser[3]) stets als primäres Produkt das p-Diimin ergeben. Die Möglichkeit eines photochemischen Primär-Prozesses:

$$C_6H_4(NH_2)_2HNO_3 = C_6H_4(NH)_2HNO_2 + H_2O, \qquad (I)$$

d. h. die Bildung eines Phenylendiiminderivats ist also denkbar. Eine sekundäre Frage ist es, ob man sich nach Willstätter[4]) das Imid mit besonders abgesättigter Valenz nach Beyer (a. a. O. S. 569) oder in chinhydronartiger Bindung nach Kehrmann (a. a O. S. 3777) bezüglich in einer ähnlichen vorzustellen hat.[5]) Primär nach (I) ist aber auch die Nitritbildung gegeben, gleichgültig ob der Rest HNO_2 sich im Ultraviolett sofort weiter umsetzt, oder nicht. Bei dem Salz $C_6H_4(NH_2)_2.2NHO_3$ wäre letzteres besonders zu berücksichtigen. Bezüglich des anderen

---

[1]) Ber. 1902, S. 2496.

[2]) Vielleicht auch die Erhaltung eines mehr oder weniger blau gefärbten Niederschlags aus der durch Alkali erhaltenen organischen Lösung (s. o.) bei Einleiten von nicht zu viel trocknem HCl-Gas und ihre deutliche Entfärbung durch H_2S. Nebenprodukte und Unumgewandeltes ließen sich bei dem nur mühsam in irgend erheblicher Menge darstellbaren und bei seinen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen kaum zu isolierenden blauen Körper schwer vermeiden.

[3]) Willstätter u. Pfannenstiel a. a. O. 1904, S. 4605; Erdmann u. Vahlen, Arch. exp. Path. u. Pharm. 53, 401.

[4]) Ber. 38, 2244.

[5]) Damit ist die Reihe der Möglichkeiten noch nicht erschöpft.

Nitrats deuteten gewisse Reaktionen unmittelbar nach der Bestrahlung und sofortiger Zerlegung mit Äther und Alkali (S. 265) ziemlich sicher auf einen Nitritgehalt des letzteren hin. Namentlich dann, wenn die Insolation in etwa 20 cm Entfernung von der Lampe, oder noch besser in einer von Kohlendioxyd durchströmten Quarzröhre unter öfterem Durchschütteln erfolgt (Deutliche Bräunlichgelb-Färbung auf nicht zu wenig Meta-Phenylendiamin-Zusatz und Ansäuern mit Schwefelsäure, sowie Nitritzugabe hin[1]), gegenüber dem in das Rötlich-Violette spielenden Ton bei blindem Versuch).

Übrigens scheint auch schon ein salpetrigsaures p-Diamin erhältlich durch Umsatz von Vignons Salz (s. oben) mit Bariumnitrit.[2]) Es entsteht eine fast farblose, schon bei Abfiltration vom Bariumsulfat aufdunkelnde, wasserbadwarm unter Gasentwicklung, oder bei einigem Stehen verschmierende Lösung, welche intensive Nitritreaktionen gibt.

Leider mißlang es bis jetzt, eine das p-Diaminnitrat aufnehmende Flüssigkeit zu finden, die alsdann das Grün- bis Blauwerden seiner Kristalle, oder dem Ähnliches im Ultraviolett zeigt.

Diese gegen Wasser unbeständige Farbenerscheinung erinnert an eine gleiche, mehr oder weniger rasch vorübergehende in demselben Mittel bei genanntem Nitrat (auch dem Hydrochlorid, oder Sulfat der zugehörigen Base) und in Gegenwart geeigneter, oxydierender Substanzen. Auch das freie wäßrige Amin verhielt sich entsprechend gegen Kalium-Bichromat, -Persulfat und Bromdampf (bei Berührung auf dem Uhrglas, oder im Reagenzrohr).

Leipzig, Phys. chem. Institut.

---

[1]) In beiden Fällen, bei geeigneter Vorsicht vollkommen gleich, daher wohl kaum durch einen anderen photochemisch gebildeten Körper als Nitrit veranlaßt.

[2]) Siehe andere aromatische Amine, Wallach, Gött. Ges. d. Wissenschaften, bezw. Abegg, Handb. anorg. Chem. III, 3, S. 148.

Löslichkeit von Kaliumchlorid in Pyridinwassermischungen bei 10°;

von

Johannes Schroeder.[1])

Gelegentlich anderweitiger Untersuchungen, die vor kurzem angefangen wurden, aber wegen dringenderer Arbeiten aufgegeben werden müssen, wurden Löslichkeiten von organischen Metallsalzen in Mischungen von Pyridin mit Wasser ermittelt, die sich bei weiterer Verfolgung der Versuche als sehr interessant erweisen dürften. Pyridin und Wasser mischen sich leicht in allen Verhältnissen und die quantitative Bestimmung des Pyridins ist einfach und genügend genau auf maßanalytischem Wege auszuführen.

Es seien hier nur zwei Versuchsreihen mitgeteilt, die die Löslichkeit von Kaliumchlorid in Pyridinwassermischungen bei 10° betreffen. Zur Herstellung der Lösungsmittelgemenge wurden die entsprechenden Volumteile Wasser und Pyridin bei 10° gemischt, und dann eine bekannte Menge davon mit einem Überschuß des Salzes in einem starken Reagenzglas 4 bis 6 Stunden lang in einem Thermostaten bei 10° geschüttelt. Von der erhaltenen Lösung wurden hierauf abgemessene Mengen gewogen, zur Trockene verdampft, der Rückstand wieder gewogen und daraus die gelöste Menge berechnet. Zur Kontrolle wurde hierauf dieser Rückstand in Wasser gelöst, und das Chlor auf titrimetrischem Wege mit Silbernitrat bestimmt.

Orientierende Vorversuche zeigten, daß bei höherer Temperatur und bei Verwendung anderer Salze kompliziertere Erscheinungen auftreten. Es bilden sich z. B. zwei Schichten, wie dies auch bei anderen Lösungsmittelgemengen beobachtet wurde, deren Zusammensetzung oft gegen Temperaturunterschiede sehr empfindlich ist.[1])

---

[1]) Vgl. dazu die Arbeiten von W. Herz und seinen Mitarbeitern; Z. anorg. Chemie **41**, 315; **45**, 262; **46**, 193 u. a. a. O.

Löslichkeit von Chlorkalium in Pyridinwassermischungen bei 10°.

I. Reihe.

No.	Mischung Wasser	+ Pyridin	g Lösung enthalten	g KCl	100 g Lösung enthalten g KCl	$^1/_{1000}$ Mol. KCl
1	100	0	12,3364	2,9345	23,79	318,9
2	90	10	5,5630	1,0975	19,72	264,3
3	80	20	5,4515	0,8950	16,42	220,1
4	70	30	4,3311	0,5675	13,16	176,4
5	60	40	4,2628	0,4100	10,40	139,4
6	50	50	10,4476	0,6581	6,30	84,5
7	40	60	10,2536	0,3384	3,30	44,2
8	30	70	20,2635	0,2635	1,30	17,4
9	20	80	18,1650	0,0384	0,21	2,82
10	10	90	17,7446	0,0072	0,04	0,54
11	0	100	18,2930	—	—	—

II. Reihe.

1	100	0	12,3364	2,9345	23,79	318,9
2	90	10	12,9951	2,5783	19,80	265,4
3	80	20	12,9571	2,1370	16,32	218,8
4	70	30	9,1174	1,2060	13,22	177,2
5	60	40	5,8556	0,5680	9,70	130,0
6	50	50	5,2960	0,3382	6,38	85,5
7	40	60	4,3676	0,1474	3,37	45,2
8	30	70	2,6230	0,0312	1,19	16,0
9	20	80	3,4481	0,0094	0,27	3,6
10	10	90	8,8700	0,0034	0,038	0,51
11	0	100	7,9500	—	—	—

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen:

1. Kaliumchlorid ist in wasserfreiem Pyridin nicht merklich löslich. Es muß daher, wenn seine Ionen in Pyridin zusammenkommen, eine Ausscheidung dieses Salzes stattfinden.

2. Die Löslichkeit des Chlorkaliums in Pyridinwassermischungen bei 10° steigt in dem Maße, wie der Wassergehalt der Pyridinwassermischung zu- und der Pyridingehalt abnimmt.

Gießen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Montevideo, 1. Dezember 1907.

Notiz über die Bildung einer Doppelverbindung von Quecksilbercyanid mit Pyridin;

von

Johannes Schroeder.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde eine Reihe von Doppelverbindungen beschrieben, die Salze des Quecksilbers mit Pyridin bilden. Bei den damaligen Versuchen ist auch Quecksilbercyanid mit berücksichtigt worden, ohne daß eine neue Bildungsweise mitgeteilt werden konnte. Im Laufe der Zeit haben sich aber aus festem Quecksilbercyanid und Pyridin, die in einem verschlossenen Reagenzglas aufbewahrt worden waren, Kristalle abgesetzt, deren quantitative Analyse beweist, daß sich auch hier die Verbindung von der Formel $Hg(CN)_2.2Pyr$ ausgeschieden hat. Hieraus folgt, daß beim Übergießen von festem Quecksilbercyanid mit Pyridin mit der Zeit eine Anlagerung von Pyridin an das Cyanid unter Bildung der erwähnten Doppelverbindung statthat. Die farblosen Kristalle verlieren an der Luft Pyridin, und überziehen sich mit einer weißen Verwitterungskruste.

Zur quantitativen Analyse wurde eine abgewogene Menge der Kristalle in verdünnter Salzsäure gelöst, erwärmt, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag filtriert, gewogen und der Quecksilbergehalt daraus berechnet.

	1. Analyse	2. Analyse	
Abgewogen	0,6408 g Subst.	0,4928 g Subst.	Theor. Gehalt an Hg
Erhalten	0,3599 g HgS	0,2800 g HgS	von $Hg(CN)_2.2Pyr$
Entsprechend	0,3101 g Hg	0,2413 g Hg	
oder	48,40 % Hg	48,96 % Hg	48,75 % Hg.

Da die Doppelverbindung leicht in Wasser löslich ist, schien es von Interesse, ihre Molekulargröße nach der Gefriermethode zu ermitteln, um festzustellen, ob ein Zerfall der Verbindung in wäßriger Lösung eintritt. Quecksilbercyanid selbst

[1]) Z. anorg. Ch. 44, 1 (1905).

gilt in wäßriger Lösung als das am wenigsten dissoziierte Quecksilbersalz[1]); seine Doppelverbindung mit Pyridin hat in Wasser ein Molekulargewicht, das ungefähr $^1/_3$ des theoretischen ist, woraus auf einen Zerfall in Quecksilbercyanid und Pyridin geschlossen werden kann.

Theoretisches Molekulargewicht für $Hg(CN)_2.2Pyr$	410,26
Gefundener Mittelwert	142,70.

Molekulargewicht des $Hg(CN)_2.2Pyr$ in Wasser.

Gramm Lösungsmittel	Gramm gelöste Substanz	%-Gehalt der Lösung	Δ	Mol.-Gew.
36,230	0,1598	0,44	0,055	148,3
28,900	0,1649	0,57	0,077	137,1

Die mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß

1. die erhaltenen Kristalle die Zusammensetzung haben $Hg(CN)_2.2Pyr$[2]);

2. dieser Doppelverbindung von Quecksilbercyanid mit Pyridin in wäßriger Lösung nur ein Drittel des theoretischen Molekulargewichts zukommt.

Gießen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Montevideo, 1. Dezember 1907.

---

[1]) Ostwald, Wissenschaftliche Grundlagen anal. Chemie, 4. Aufl., S. 164 (1904).

[2]) Varet, Ber. 24, 303 (1891), Ref.-Bd.

Beitrag zur Demonstration der Bildung von Ammoniumamalgam durch Elektrolyse von Ammoniumchlorid;

von

Johannes Schroeder.

Zur Demonstration der Zerlegung von Ammoniumchlorid durch den elektrischen Strom in wäßriger Lösung unter Bildung von Ammonium und Chlor pflegt man das entstehende Ammonium in einem Amalgam zu binden.

Die Versuchsanordnung ist gewöhnlich derart, daß ein Quecksilbertropfen, der in einem ausgehölten Block von Salmiak liegt, als Kathode, ein Platinblech als Anode und eine Lösung von Chlorammonium als Elektrolyt dient. Das durch die Elektrolyse am negativen Pole entstehende Ammonium vereinigt sich mit Quecksilber; dies färbt sich schmutziggrau und schwillt schwammig auf. Nach dem Unterbrechen des Stromes fällt das erhaltene Amalgam wieder zusammen und zersetzt sich in Ammoniak, Quecksilber und Wasserstoff.

Um die Bildung des Ammoniumamalgams einer größeren Zahl von Hörern gleichzeitig sichtbar zu machen, ist obige Anordnung wenig geeignet. Ich habe aus diesem Grunde einige Versuche gemacht, die meiner Erfahrung nach die Erscheinung noch deutlich in einiger Entfernung sehen lassen.

1. Eine Glasröhre von 4—6 cm lichter Weite wird an einem Ende durch einen Kork verschlossen, in den ein Block von Chlorammonium konzentrisch eingelassen ist, den man in der Mitte austieft. Diese Höhle wird mit Quecksilber bis zum Rande gefüllt; eine durch Kork und Block geführte Stricknadel dient als Kathode, ein Stück Platinblech als Anode, und eine Lösung von Ammoniumchlorid als Elektrolyt. Schließt man nun den elektrischen Strom, so beginnt unter Volumvergrößerung des Quecksilbers die Bildung des Ammoniumamalgams, das schmutziggraue Farbe ohne Metallglanz zeigt. Fließt es über den Block auf den Kork, so tritt sofort Zerfall ein, das Volum der ausgeflossenen Masse nimmt ab, sie bekommt Metallglanz und es entwickeln sich Ammoniak und

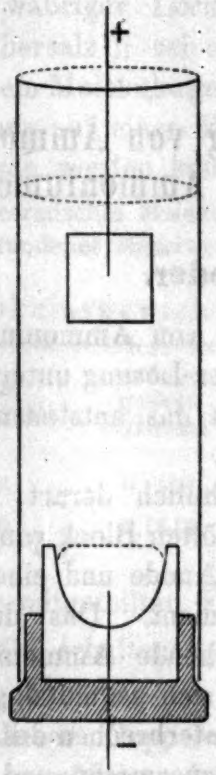


Fig. 1.

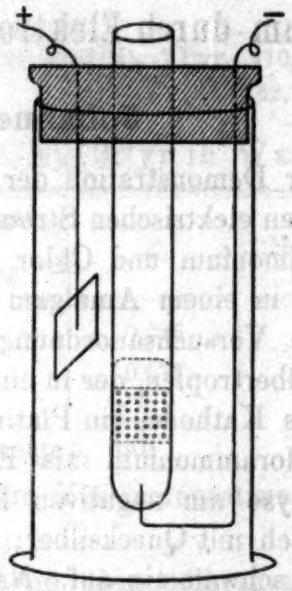


Fig. 2.

Wasserstoff. Nach dem Unterbrechen des Stromes fällt auch der Rest des Amalgams im Block zusammen und die Aushöhlung bleibt teilweise leer.

2. In einem zweiten Versuche wird dem metallischen Quecksilber eine möglichst große Kontaktfläche mit der Ammoniumchloridlösung gegeben. Ein starkwandiges Reagenzglas ist in regelmäßigen Abständen mit kleinen Löchern versehen, deren Größe derart zu regeln ist, daß das Quecksilber vermöge seiner Oberflächenspannung nicht ausfließt. Durch eine Öffnung wird ein Platindraht als Kathode eingeführt, das Glas dann mit Quecksilber gefüllt und in eine Lösung von Ammoniumchlorid getaucht; ein Platinblech dient als Anode. Schließt man den Strom, so tritt auch hier Bildung von Ammoniumamalgam ein, das an seinen Eigenschaften leicht zu erkennen ist. Beifolgende Zeichnungen geben die Apparate schematisch wieder.

Gießen, Chemisches Laboratorium der Universität.
Montevideo, 1. Dezember 1907.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

80. Über Wasserstoffperoxydsalze des Quecksilbers und die Darstellung einer Verbindung HgO_2;[1])

von

A. von Antropoff.

Einleitung.

Für die Katalyse des H_2O_2 durch metallisches Platin stellen G. Bredig und K. Ikeda[2]) das folgende zweistufige Schema auf:

$$x\,Pt + y\,H_2O_2 = Pt_x\,O_y + y\,H_2O$$
$$Pt_x\,O_y + y\,H_2O_2 = x\,Pt + y\,H_2O + y\,O_2,$$

wobei G. Bredig es näheren Untersuchungen überläßt zu entscheiden, ob Pt_xO_y eine chemische Verbindung zwischen Platin und Sauerstoff ist oder irgend ein mechanisches Aggregat dieser Komponenten. In dem Schema kann das Platin natürlich durch jedes andere H_2O_2 katalysierende Metall ersetzt sein.

Andere Forscher gehen weiter und stellen die Hypothese auf, das Zwischenprodukt Me_xO_y sei eine Sauerstoffverbindung von besonderem Charakter, welcher in den Bezeichnungen Holoxyd[3]), Moloxyd[4]) oder Primäroxyd[5]) zum Ausdruck kommen soll oder mit demjenigen der Antozonide Schoenbeins identisch ist.

Da diese hypothetischen Zwischenprodukte bisher kaum sichtbar geworden sind, so erschien solch ein Isolierungsversuch höchst verlockend an dem von G. Bredig und J. Weinmayr entdeckten und von E. Wilke näher untersuchten interessanten Phänomen der pulsierenden Katalyse des H_2O_2

[1]) Vergl. G. Bredig u. A. v. Antropoff, Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 585 (1906).

[2]) Z. f. ph. Cb. 37, 65 (1901).

[3]) M. Traube, Ber. 26, 1471 (1893).

[4]) Engler u. Weissberg, „Krit. Stud. über d. Vorgänge d. Autoxyd." S. 38. Braunschweig 1904.

[5]) Manchot, Ann. Chem. 325, 93 (1902).

durch metallisches Quecksilber.[1]) Überschichtet man Quecksilber mit einigen Kubikzentimetern einer 10prozent. H_2O_2-Lösung und setzt zur Neutralisierung der H_2O_2-Lösung einige Trofen einer $^1/_{10}$ n-Na-Acetatlösung hinzu, so erfolgt die Katalyse im regelmäßigsten Rhythmus intermittierend.

Jedesmal, wenn die O_2-Entwicklung aussetzt, hat sich das Quecksilber mit einer goldgelben bis braunen Haut überzogen, die sich wieder zersetzt, solange als die Katalyse erfolgt.

Es erschien daher als möglich, daß hier die zwei Stufenreaktionen der Katalyse abwechselnd sichtbar werden[2]) und die Quecksilberhaut das Zwischenprodukt Me_xO_y ist.

Hr. Prof. Bredig sprach mir gegenüber die Vermutung aus, daß hier eine bisher unbekannte Quecksilber-Wasserstoffsuperoxydverbindung vorliegen könnte, die vielleicht durch Einhaltung niedriger Temperaturen zu isolieren wäre. Ich folgte dieser Anregung und kam in meiner Arbeit zu den hier vorliegenden Resultaten.[3])

Die Entdeckung einer explosiven Verbindung von der Formel HgO_2, die wahrscheinlich nicht mit der Hautsubstanz identisch ist, zog mich bald von den Versuchen, die Hautsubstanz zu isolieren, ab. Doch teile ich zunächst auch diese unabgeschlossenen Versuche hier mit, da ich nicht weiß, ob ich dieselben fortsetzen werde.

1. Versuche zur Darstellung der Hautsubstanz.

a) Synthese.

Während der pulsierenden Reaktion folgt der Bildung des Häutchens schnell die Zersetzung desselben.

Daher gilt es vor allem, zum Zweck einer Untersuchung der Haut dieselbe beständig zu machen. Dieses gelingt leicht, wenn anstatt der 10 prozent. H_2O_2-Lösung der pulsierenden

---

[1]) Literatur: G. Bredig u. J. Weinmayr, Z. f. physik. Ch. 42, 601 (1903); J. Weinmayr, In.-Diss., Heidelberg 1903; G. Bredig u. E. Wilke, Ber. des Naturh. mediz. Vereins, Heidelberg 1905; E. Wilke, In.-Diss., Heidelberg 1904.

[2]) Wilke, a. a. O.

[3]) Gleichzeitig erscheint auch: A. v. Antropoff, „Die pulsierende Quecksilber-Wasserstoffperoxydkatalyse, I—III", Z. f. phys. Chem., oder In.-Diss., Heidelberg 1908.

Reaktion eine 30 prozent. H_2O_2-Lösung angewandt wird und dabei Temperaturen unter 0° eingehalten oder auch Spuren von Säuren zugesetzt werden, welche die Katalyse unter Bildung einer dicken Haut hemmen. Aus diesem Grunde habe ich alle Versuche des Abschnittes 1 mit Quecksilber und 30 prozent. H_2O_2-Lösung (Perhydrol von Merck), der in einem Teil der Versuche noch Spuren von Essigsäure zugesetzt waren, in einer Kochsalzkältemischung zwischen —15°—20° ausgeführt.

Außerdem mußte dafür gesorgt werden, daß immer neue Quecksilberteile mit H_2O_2-Lösung in Berührung kamen, um größere, locker suspendierte Mengen der Hautsubstanz zu erzeugen, denn nicht nur war die Masse einer gewöhnlichen Quecksilberhaut sehr gering, sondern dieselbe haftete auch so fest an dem Metall, daß sie sich mechanisch kaum entfernen ließ. Wenn auch die einfache Haut unter den angegebenen Bedingungen auf dem Quecksilber recht stabil erschien, so gab es doch schon heftige Zersetzungserscheinungen, als ich größere Mengen derselben, fürs erste nur in der H_2O_2-Lösung suspendiert, erhalten wollte. Meine Bestrebungen gingen deshalb in einem Teil der Versuche dahin, möglichst schnell größere Mengen der Substanz zu gewinnen, während ich in anderen Versuchen mich bemühte, kleine Quecksilbermengen möglichst vollständig zu der Hautsubstanz zu verarbeiten. Zu letzterem Zweck sollte ein mechanischer Rührer dienen, der in einem in der Kältemischung stehenden Glaszylinder Quecksilber und H_2O_2 zusammenrieb. Ich mußte die Methode verwerfen, da stets, sowie etwas größere Mengen der schwarzen Hautmasse gebildet waren, eine explosionsartige Zersetzung eintrat, die von dem ganzen Produkt fast nur reines Quecksilber zurückließ.

Sah ich von dem Ziele, eine möglichst vollständige Umwandlung des Quecksilbers zu erzielen, ab, so ließ ich dieses in feinen Tropfen in einen Zylinder mit H_2O_2-Lösung fließen. Noch schneller erhielt ich größere Mengen des Reaktionsproduktes, als ich den Zylinder gegen 10 cm hoch mit Quecksilber füllte, in welches ein Glasrohr von 2 m Länge hineintauchte. In dieses Rohr goß ich von oben die 30 prozent. H_2O_2-Lösung, welche nun durch ihren eigenen hydrostatischen Druck am Grunde des Rohres austrat, durch das Quecksilber aufstieg und kontinuierlich aufs neue durch das Rohr geführt wurde.

Eine möglichst schnelle Bildung der gewünschten Substanzmenge war vorteilhaft, weil es eine charakteristische Erscheinung war, daß das System immer instabiler wurde. Nicht nur die festen Reaktionsprodukte gaben eine sich fortwährend steigernde Gasentwicklung, sondern auch die ganze H_2O_2-Lösung begann offenbar durch gelöste und suspendierte Stoffe immer stärker zu gasen. Letzteres geschah auch in unverminderter Steigerung, wenn die sonst andauernd in einem Kreislauf verwandte H_2O_2-Lösung durch frische ersetzt wurde. Es mußte daher bald zu dem Versuch übergegangen werden, das erhaltene Reaktionsprodukt zu isolieren. Erst mit diesen Versuchen begannen die eigentlichen Schwierigkeiten, denn die Synthesenresultate waren, allerdings oft auf Kosten sehr reichlicher Mengen verbrauchter H_2O_2-Lösung, befriedigend zu nennen. Es hatten sich bald größere Mengen der schwarzen Hautmassen gebildet, die im Laufe von 1—2 Stunden oft eine suspendierte Schicht von ca. 6 ccm bildeten, in dieser Zeit aber zum Teil, wenn man Spuren von Säure zugesetzt hatte, in braune Massen, und, wenn keine Säure dabei war, in eine dunkelrote Substanz übergegangen waren.

b) Versuche zur Isolierung der Hautsubstanz.

Schon bei den Synthesen zeigte sich oft die große Leichtigkeit, mit welcher die Reaktionsprodukte blankes Quecksilber zurückzubilden vermögen. Dieselbe Erscheinung tritt in allen Versuchen, die schwarze Hautsubstanz zu isolieren, so leicht auf, daß mir die Isolierung derselben nicht geglückt ist.

Der Übergang in reines Quecksilber vollzieht sich fast momentan, wenn man die Substanz in Wasser von 0° oder absoluten Alkohol von — 20° einträgt oder sie zur mechanischen Entfernung der Lösung auf einen Tonteller ausbreitet. Wir sahen schon früher, daß die Haut nur in konzentrierterer H_2O_2-Lösung stabil ist, während die verdünnteren Lösungen reduzierend auf dieselbe wirken. Aus diesem Grunde erschien es gerade wünschenswert, die Lösung vor dem Auswaschen nach Möglichkeit mechanisch zu entfernen. An Stelle des Tontellers wollte ich hierzu eine poröse, auf — 20° gekühlte Tonzelle (Pukallzelle), die ich beständig evakuierte, zum Absaugen der Lösung von der Hautsubstanz gebrauchen. Im Momente

der Berührung der Pukallzelle mit meinem Präparat, von dem die Hauptmenge der Lösung zuvor abgegossen war, trat jedoch hier wie in einer Wiederholung des Versuches eine stürmische Zersetzung ein, die das ganze Produkt vernichtete.

Es war schon gesagt, daß bei längerer Einwirkung unserer Komponenten aufeinander die schwarzen Massen eine dunkelrote Färbung annehmen, und solch einer Umwandlung schreibe ich den ersten positiven Erfolg dieser Versuche zu.

Es hatte sich nämlich in einem Zylinder von 2 cm Durchmesser auf dem Quecksilber nach 2stündigem Durchtreiben der H_2O_2-Lösung eine ca. 3 cm hohe Schicht des Produktes gebidet, das zum Teil eine dunkelrote Farbe angenommen hatte. Nach Abgießen der Lösung entnahm ich mit einem auf -20^0 gekühlten Porzellanlöffel eine kleine Probe, und brachte sie in ein Becherglas mit absolutem Alkohol von -20^0, der schnell nacheinander ungefähr 10 mal unter jedesmaligem Aufschlämmen des dunkelroten Pulvers durch reinen Alkohol ersetzt wurde. Die stürmische Zersetzung schien wirklich durch das schnelle Auswaschen überholt zu sein, und ich konnte mit dem dunkelroten Pulver jetzt verschiedene Reaktionen ausführen.

Die charakteristischsten von diesen waren: in Wasser gebracht zeigte das Präparat lebhafte Gasentwicklung und auf einen Tonteller gebracht in wenigen Minuten Umwandlung in gelbes Quecksilberoxyd.

Damit war es bereits sehr wahrscheinlich gemacht, daß hier eine bisher unbekannte, sauerstoffreichere Verbindung des Quecksilbers vorlag.

Diesen Versuch hatte ich mit einer kleinen Probe des Hauptproduktes im Zylinder ausgeführt, sowie ich jedoch die Hauptmenge mit dem gereinigten, wieder auf -20^0 gekühlten Löffel berührte, trat momentan an der Berührungsstelle eine heftige Zersetzung ein, die bald die ganze Menge erfaßte und sie unter Erwärmung und stürmischer Gasentwicklung in Quecksilber und ein unrein aussehendes Mischprodukt verwandelte.

Die Unsicherheit des Erfolges dieser Versuche und die großen Mengen konzentrierter H_2O_2-Lösung, die sie erforderten, brachten mich dazu, die Frage nach der Hautsubstanz vermittelst einer anderen Methode anzufassen. Was sich dabei

bald fand, war eine bequeme Synthese des schon beschriebenen dunkelroten Körpers aus Quecksilberoxyd und Wasserstoffsuperoxyd.

2. Reaktionen zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Quecksilberoxyd.

Ich hoffte, daß eine Untersuchung des Verhaltens von H_2O_2 gegen Quecksilberoxyd und -oxydul die Beantwortung der Frage bringen könne, ob die Annahme, die Haut sei einer dieser Körper, zulässig sei.

Zunächst brachte ich gelbes, aus Quecksilbersalz durch Alkali gefälltes Quecksilberoxyd der Firma Merck-Darmstadt in eine H_2O_2-Lösung von 30%; es zeigte sich bei 0° und erst recht bei Zimmertemperatur die Bestätigung des Thenardschen[1]) Versuches: ein stürmisches Aufbrausen unter Zersetzung von HgO und H_2O_2.

Nach einer Reihe von Versuchen mit gelbem Oxyd, auf die ich später zurückkomme, ersetzte ich das gelbe Oxyd durch rotes, durch Ausglühen von Nitrat gewonnenes Oxyd von Merck (praep. pro anal.)

a) Einwirkung von H_2O_2 auf rotes Oxyd von Merck.

Dieses rote Quecksilberoxyd zeigte ein ganz anderes Verhalten als das gelbe Oxyd: es gab zwar dieselbe stürmische Zersetzung unter Entwicklung weißer Nebel, Erhitzung und Steigerung der Reaktionsheftigkeit zuweilen bis zum Hinausschleudern der Substanzen aus dem Reagenzglase, aber dieses trat nicht sogleich ein, sondern ganz plötzlich erst nach 20 bis 50 Minuten. Noch interessanter als diese Erscheinung war mir aber die Beobachtung, daß das hellrote Oxyd bei der Einwirkung der H_2O_2-Lösung in wenigen Minuten in ein dunkelrotes Produkt überging; es war dem Ansehen nach derselbe Körper, den ich schon einmal aus Quecksilber und H_2O_2 gewonnen hatte.

Dieser dunkelrote Körper hatte im Reagenzglase durchschnittlich bis zur Zersetzung eine halbstündige Existenz, die sich wie die weiteren Versuche zeigten, bei 0° auf mehrere Tage verlängerte. So war ein bequemer Weg gegeben, zu

[1]) Thenard, Ann. chim. phys. 9, 94 (1818).

demselben Körper zu gelangen, dessen Gewinnung aus Hg und H_2O_2 große Schwierigkeiten bereitet hatte, wobei sich seiner Isolierung aus der H_2O_2-Lösung jedoch natürlich dieselben Hindernisse entgegenstellten wie dort.

Ich lasse die Beschreibung von Versuchen folgen, welche zu einer Isolierungsmethode des Körpers führten. Sie zeigen gleichzeitig die eigentümliche Reaktionsweise des H_2O_2 mit dem neuen Körper sowie mit Quecksilberoxyd. Eine sichere Auskunft über die Ursache der plötzlich eintretenden stürmischen Zersetzung geben sie jedoch nicht.

b) Einfluß von Wasser.

Der durch Einwirkung von 30 prozent. H_2O_2 auf HgO erhaltene dunkelrote Körper ließ sich bei schnellem Verfahren ohne sichtbare Zersetzung mit Wasser von 0° auswaschen. Sehr leicht trat auch hierbei Zersetzung unter Gasentwicklung ein, wie bei dem aus metallischem Quecksilber und H_2O_2 gewonnenen Präparat, und stets war dieses der Fall, wenn man Wasser von Zimmertemperatur anwandte.[1])

Einen Beweis für eine höhere Sauerstoffverbindung des Quecksilbers schien diese Erscheinung nur dann bieten zu können, wenn alles mechanisch anhaftende H_2O_2 ausgewaschen war. Um dieses zu kontrollieren, titrierte ich im folgenden Versuch das Waschwasser mit $KMnO_4$. Es war mir gelungen, ein dunkelrotes Präparat schnell in einem Becherglase 8 mal mit Eiswasser zu dekantieren, ohne daß eine sichtbare Zersetzung eingetreten war. Darauf begann ich jedes weitere Waschwasser, in welchem der Bodenkörper einige Minuten aufgewirbelt wurde, zu titrieren, wobei auf 10 ccm Waschwasser nacheinander 1,75, 0,5, 0,4, 0,3, 0,1, 0,3, 0,3, 0,2 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ verbraucht wurden.

Diese ungefähre Konstanz der Titerwerte des Waschwassers kann schwer durch mechanisch anhaftendes H_2O_2 erklärt werden, sondern sie machte es nach den Prinzipien der

[1]) Ähnliche Verhältnisse, wie hier, scheinen bei dem Silbersuperoxyd nach Berthelot vorzuliegen. Vergl. M. Berthelot, Compt. rend. 90, 572 (1880) u. Compt. rend. 132, 397 (1901), sowie Baeyer u. Villiger, Ber. 34, 749 u. a. Stellen.

Phasenregel wenigstens wahrscheinlich, daß zwei Bodenkörper vorhanden sind, von denen der eine hydrolytisch H_2O_2 abspaltet und dabei den zweiten Bodenkörper bildet.[1]) Dieser ist HgO, denn bei andauerndem Auswaschen erfolgt sukzessiver Übergang des dunkelroten Körpers in das hellrote Quecksilberoxyd.

Daß die oben angeführten Titer des Waschwassers einer wirklichen Gleichgewichtskonzentration entsprechen, kann ich nicht behaupten. Diese festzustellen ist mir wegen der Zersetzlichkeit des Produktes nicht geglückt und die dahin zielenden Versuche zeigen sehr widersprechende Resultate. Eine viel höhere Gleichgewichtskonzentration läßt der nächste Versuch vermuten.

c) Einfluß der H_2O_2-Konzentration auf die Bildung der H_2O_2-Verbindung und den Eintritt der Zersetzung.

8 Reagenzgläser enthielten rotes Quecksilberoxyd und H_2O_2-Lösung von verschiedener Konzentration.

	Lösung	Umsatz	Eintritt der Zers. nach
1. Glas:	rotes Oxyd + 30% H_2O_2 aq.	Farbe in einigen Min. dunkelrot	11 Min.
2. „	„ „ + 30% H_2O_2 aq.	„ „	23 „
3. „	„ „ + 15% H_2O_2 aq.	Oxyd bleibt unverändert	17 „
4. „	„ „ + 15% H_2O_2 aq.	„ „	38 „
5. „	„ „ + 12% H_2O_2 aq.	„ „	15 „
6. „	„ „ + 12% H_2O_2 aq.	„ „	15 „
7. „	„ „ + 7,5% H_2O_2 aq.	„ „	40 „
8. „	„ „ + 7,5% H_2O_2 aq.	„ „	39 „

Diese Versuchsreihe zeigt erstens, daß die Bildung des dunkelroten Körpers in Berührung mit 15prozent. H_2O_2-Lösung auszubleiben scheint, denn selbst bei einer langsameren Reaktion hätte in 38 Minuten (Glas 4) doch eine Veränderung sichtbar werden müssen. Hiernach müßte die Gleichgewichtskonzentration über 15% liegen.

Zweitens zeigt es sich, daß der „Sturm“ (so habe ich die plötzliche heftige Zersetzung in meinen Protokollen bezeichnet)

[1]) Vergl. z. B. Cox, Zeitschr. f. anorg. Ch. 40, 146 (1904).

unabhängig von einer vorhergehenden sichtbaren Bildung der H_2O_2-Verbindung einzutreten scheint.

Drittens ist in der Dauer der Periode bis zu dem Sturm keine gesetzmäßige Abhängigkeit von der Konzentration zu ersehen.

Zu einem ganz anderen Resultat in bezug auf die Gleichgewichtskonzentration führt der nächste Versuch.

d) Versuch, die Gleichgewichtskonzentration durch Verdünnung der H_2O_2-Lösung zu ermitteln.

Ich wollte hier feststellen, bei welchem Punkt die H_2O_2-Verbindung bei zunehmender Verdünnung der sie berührenden H_2O_2-Lösung Wasserstoffperoxyd abzuspalten beginnt.

Zu dem Zweck ließ ich 20 ccm 30 prozent. H_2O_2-Lösung (vom Titer 20 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ auf 0,1 ccm H_2O_2-Lösung) auf 20 g HgO 3 Tage lang bei 0° einwirken.

Der Titer der Lösung war dabei auf 10,5 herabgesunken. Jetzt pipettierte ich 10 ccm Lösung heraus, ersetzte sie durch ebenso viel H_2O von 0° und rührte die Substanzen vorsichtig 5 Minuten lang durch, worauf sich der Titer 5,4 ergab und nach weiterem 10 Minuten langen Rühren wieder 5,4. In derselben Weise verdünnte ich weiter und erhielt folgende Titer:

Verdünnung	1	2	4	8	16
Titer	10,5	5,4	2,5	1,36	0,69
		5,4	2,6	1,35	Sturm.

Weiter konnte ich nicht fortfahren, da vor dem zweiten Titrieren bei 16facher Verdünnung der „Sturm“ eintrat.

Bis zu einer Verdünnung von ca. 2 % geht aus den Titern keine Abspaltung von H_2O_2 hervor.

e) Einfluß der Temperatur.

Läßt man die Reaktion statt bei Zimmertemperatur bei 0° erfolgen, so treten die gleichen Phasen der Reaktion ungefähr 100 mal später ein, denn während bei Zimmertemperatur die dunkle Farbe in wenigen Minuten erreicht ist und die Zersetzung nach 20—50 Minuten erfolgt, ist der Farbenumschlag bei 0° erst in einigen Stunden vollzogen und die Zersetzung tritt nach 3—7 Tagen ein.

f) Einfluß von Alkalizusatz.

Spuren von Alkali rufen den „Sturm“ schneller oder auch momentan hervor. Man könnte danach annehmen, daß das lösliche Alkali des Glases den freiwilligen Eintritt des „Sturmes“ bewirke. Daß dieses nicht der Fall sein kann, zeigt ein Versuch mit zwei gewöhnlichen und zwei innen mit Paraffin überzogenen Gläser: Die paraffinierten Gläser gaben „Sturm“ nach 13 und 19,5 Minuten, die unparaffinierten Gläser gaben „Sturm“ nach 19 und 56 Minuten.

Außer der Unabhängigkeit vom Paraffinieren sieht man hier, wie sehr scheinbar ganz gleiche Versuche variieren können.

Im ganzen trifft man aber doch bei Anwendung desselben Präparates auf besser übereinstimmende Werte, während sich die Präparate untereinander sehr unterscheiden.

g) Die Gegenwart von Säure.

Die Gegenwart von Säure bewirkt, daß die reduzierende Kraft des H_2O_2 abnimmt, so daß Säurezusatz den neuen Körper sowohl in der H_2O_2-Lösung als auch beim Auswaschen stabiler macht. Es gelingt hierdurch sogar, eine vollständige Haltbarkeit selbst bei Zimmertemperatur zu erhalten und den schon beginnenden „Sturm“ durch etwas Säurezusatz zum Stillstand zu bringen.

Ein störender Faktor hierbei ist es, daß aus dem HgO und der H_2O_2-Lösung in dem Maße, als diese angesäuert wird, die reine dunkelrote Farbe des Reaktionsproduktes in ein schmutziges Braun übergeht, und daß schließlich bei größeren Säuremengen das Oxyd unverändert erhalten bleibt.

Nicht nur die Reaktionen des gelben und roten Oxydes mit H_2O_2 sind verschieden, sondern auch Proben roten Oxydes verschiedener Herkunft unterscheiden sich sehr bedeutend. Ebenso wie man die größere Zersetzlichkeit des einen Präparats der Gegenwart von Alkali, kann man die größere Haltbarkeit des anderen auch der Anwesenheit geringer Spuren von Säuren zuschreiben. In dem bewährten Oxyd von Merck, das durch Glühen von Nitrat hergestellt ist, erhielt ich tatsächlich mit Diphenylamin die HNO_3-Reaktion.

Die konservierende Wirkung von Säure zeigte sich auch

dadurch, daß man das fertige dunkelrote Präparat mit Wasser von Zimmertemperatur, in dem etwas bekanntlich schwach sauer reagierendes Merkuri-Acetat gelöst war, dekantieren und auswaschen konnte, ohne daß eine sichtbare Zersetzung mit Gasentwicklung eintrat.

Nach einer derartigen Behandlung während einiger Stunden hat sich aber das Präparat sukzessive in gelbes Oxyd verwandelt, während das Auswaschen mit reinem Wasser von 0° rotes Oxyd gab.

h) Tritt die Zersetzung durch eine vorhergehende Veränderung der Lösung oder des Bodenkörpers ein?

Die Versuchsreihe in c) zeigte schon, daß der „Sturm" von einer vorhergehenden Bildung des dunkelroten Körpers unabhängig ist.

Daß allein die Veränderung der Lösung die Zersetzung hervorgerufen hat, geht aus dem im Folgenden beschriebenen Versuch hervor. Drei Reagenzgläser *a*, *b* und *c* enthielten je eine Messerspitze rotes Oxyd. Zuerst wurde *a* mit 30% H_2O_2 aq. versetzt und die Lösung nach 4 Minuten nach *b* hinübergegossen und in *a* durch frische erneut. 1 Minute darauf erfolgte in *b* „Sturm". In der 9. Minute wurde die neue Lösung von *a* nach *c* hinübergegossen, worauf wieder nach 1 Minute in *c* der Sturm erfolgte. *a* hatte wieder frische Lösung erhalten und hielt sich noch längere Zeit unzersetzt, woraus die Antwort auf die Überschrift dahin lautet, daß eine Veränderung in der Lösung die Zersetzung bewirkt.

Hiernach erschien es wahrscheinlich, daß die Dauer der Haltbarkeit des Systems von den Lösungsmengen abhängig sein könnte, die man zu konstanten Mengen Oxyd hinzufügt. Versuche konnten jedoch gar keine dahingehende Abhängigkeit erweisen und so konnte ich die auch aus anderen Versuchen nächstliegende Annahme, daß die zunehmende Verarmung der Lösung an H_2O_2 die Erklärung sei, ebensowenig sicherstellen, wie die Vermutung, daß die Aufnahme eines löslichen Stoffes den Sturm bewirke.

i) Einfluß der Korngröße des Oxyds.

Nachdem Ostwald[1]) und Schick[2]) nachgewiesen haben, daß die physikalisch und chemisch verschiedenen Eigenschaften des roten und des gelben Quecksilberoxyds nur auf ihrer verschiedenen Korngröße beruhen, lag es nahe, die leichtere Zersetzlichkeit des gelben Oxyds gegenüber dem roten auf dieselbe Weise zu erklären, ebenso auch die, wie wir später sehen werden, stets andere Farbe des aus gelbem Oxyd gewonnenen Produktes. Um dieses zu prüfen, zerrieb ich rotes Oxyd in der Reibschale so lange, bis es braungelb und fast wie das gefällte gelbe Oxyd aussah.

Die Reaktionsweise des Oxyds erwies sich dadurch in der Weise verändert, daß der Umsatz viel schneller erfolgte, die rote Farbe der Wasserstoffperoxydverbindung noch leuchtender, fast blutrot wurde und die Haltbarkeit nicht geändert erschien, solange das Produkt ruhig in der Lösung suspendiert verblieb. Die Reaktionsweise des gelben Oxyds mit sogleich eintretendem „Sturm“ ist also hier nicht durch das feinere Korn bewirkt.

In anderer Weise hat aber das dunkelrote Produkt aus dem zerriebenen Oxyd an Zersetzlichkeit bedeutend zugenommen. Es treten nämlich äußerst leicht schon in der Lösung, wenn man mit einem Glasstab unvorsichtig umrührt, kleine Lokalexplosionen auf. Mit einer kleinen Detonation steigen dabei einige große Gasblasen auf, das betroffene Produkt wird grau, aber vom überschüssigen H_2O_2 wieder in das dunkelrote Produkt zurückverwandelt.

Besonders vorsichtig mußte man aber mit diesem Präparat sein, wenn man dasselbe nach Abgießen der Mutterlauge mit einem Löffel dem Reagenzglase entnehmen wollte. Trotz der umgebenden Flüssigkeit zersetzte sich dabei oft das ganze Produkt mit einem schwachen Knall.

Das feuchte Präparat aus unzerriebenem Oxyd ist mir nie explodiert und daher die heftigere Reaktionsweise des zerriebenen Präparates der beim Zerreiben erzeugten größeren Oberfläche zuzuschreiben.

---

[1]) Ostwald, Ztschr. f. phys. Ch. 34, 495 (1900).
[2]) Schick, Ztschr. f. phys. Ch. 42, 155 (1903).

3. Die Isolierung der trockenen H_2O_2-Verbindung des HgO.

Die vorstehend beschriebenen Versuche haben gezeigt, wie man aus Merckschem roten Quecksilberoxyd einen dunkelroten Körper erhält, der sich in Wasser von Zimmertemperatur unter starker Gasentwicklung in einen schmutzig braunen Körper verwandelt, mit Wasser von 0° unter Umständen unter Abspaltung von H_2O_2 sukzessive in rotes Oxyd oder mit angesäuertem Wasser in gelbes Oxyd übergeht.

Außer der hydrolytischen Zersetzung droht dem Körper aber noch die mit O_2-Entwicklung verbundene Zerstörung durch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffperoxyds, besonders bei Verdünnung des letzteren, und so mußte zur Reindarstellung der Verbindung jedenfalls vom Auswaschen abgesehen werden.

Es fand sich dafür durch die Flüchtigkeit des H_2O_2 ein Weg zur Isolierung unserer Verbindung, der befriedigende Resultate ergab, wenn man in folgender Weise verfuhr:

Ein poröser Tonteller wurde in einem in Eis stehenden H_2SO_4-Exsikkator abgekühlt und auf diesem das feuchte Präparat, nachdem die Mutterlauge von demselben möglichst vollständig abgetropft war, vorsichtig ausgebreitet und schnell (auf dem Tonteller) in den kaltgestellten Exsikkator gebracht.

Die größte Zersetzungsgefahr besteht für das Präparat so lange, als es feucht ist. Ist es einmal trocken geworden, so verträgt das Produkt sogar die Zimmertemperatur.

Auf diese Weise konnte man in 24—48 Stunden das Präparat in staubtrockenem Zustande erhalten und die Eigenschaften desselben kennen lernen.

a) Eigenschaften der trocknen Verbindung.

Im Aussehen unterscheidet sich das Produkt wenig von rotem Phosphor.

Die Haltbarkeit nimmt durch Ausschluß von Feuchtigkeit bedeutend zu und sogar bei Zimmertemperatur behielt solch ein Präparat sein Aussehen im Exsikkator über einen Monat lang unverändert bei, ging aber in einer Stunde in rotes Oxyd über, als ich es aus dem Exsikkator herausnahm.

Zwei Arten der Zersetzung muß man unterscheiden: die eine geht plötzlich vor sich und tritt in der Regel im Beginn des Trocknens auf unter Verwandlung des Produktes in eine graue Masse, die andere Zersetzung besteht in einer beständigen Abgabe von Sauerstoff, bis reines rotes HgO allein zurückgeblieben ist.

Mit Wasser zeigt das Produkt dieselben Eigenschaften wie die am ungetrockneten Körper beobachteten. Unter denselben Bedingungen erhält man: Sauerstoffentwicklung, oder Hydrolyse mit Bildung von H_2O_2 und von rotem oder gelbem Oxyd.

Im Glührohr schnell aber nur wenig angewärmt, explodiert das Produkt mit scharfem Knall und Zertrümmerung des Rohres. Auch durch Reibung oder Schlag explodiert der Körper leicht. Die Explosivität des aus zerriebenem HgO hergestellten trockenen Präparates ist entsprechend seinen explosiven Eigenschaften im feuchten Zustande so gesteigert, daß das feine Pulver beim Herabrieseln auf eine Tischplatte aus 20 cm Höhe fortwährend explodiert. Eine ganz spontane, nicht brisante Explosion gab das feinkörnige Präparat, als ich es zum Trocknen in einen P_2O_5-Exsikkator gebracht hatte.

Mit konzentrierter H_2SO_4 reagiert der Körper sehr langsam unter Bildung einer weißen, festen Verbindung, die in Wasser gebracht, Ozon entwickelt.

b) Einfluß des Lichtes auf die Zersetzung.

Daß die Luftfeuchtigkeit ein wesentlicher Beschleuniger der Zersetzung des gewonnenen trockenen Körpers in Sauerstoff und Quecksilberoxyd ist, erscheint recht sicher. Zerstreutes Tageslicht ist dagegen nicht von Einfluß.

Das 2 Tage bei 0° im Exsikkator gestandene staubtrockene Produkt wurde zum Teil in ein helles Wägeglas, zum Teil in ein mit schwarzem Papier beklebtes gebracht, bei Zimmertemperatur im Exsikkator aufbewahrt und nach einem und dann nach 3 Tagen gewogen:

	Ursprüngl. Gewicht	Gewichtsverlust nach 1 Tag	Gewichtsverlust nach 3 Tagen
Im hellen Gefäß	3,134 g.	0,029 g = 0,9 %,	0,184 g = 5,8 %
Im dunklen Gefäß	2,194 g,	0,019 g = 0,87 %,	0,131 g = 5,9 %.

Dauer und Größe des gesamten Gewichtsverlustes.

Ein in bekannter Weise hergestelltes Präparat wurde 1 Tag lang bei 0° im Exsikkator auf dem Tonteller getrocknet und von dem feuchten Produkt 2,194 g Substanz in ein Wägeglas gebracht. Nach weiterem Trocknen bei Zimmertemperatur betrug das Gewicht 1 Tag später 2,175 g. Das Produkt war jetzt ganz staubtrocken und erreichte nach 7 Tagen ein konstantes Gewicht von 2,056 g. Diese wurden im Verbrennungsrohr, wie später genauer beschrieben wird, zersetzt und gaben auf

0,3184 g Substanz 0,0260 g O_2, 0,0010 g H_2O, und aus der Differenz berechnet 0,2914 g Hg.

Bei Vernachlässigung des 1 mg H_2O gibt das auf 200 g Hg 17,85 g O_2, wodurch sich das Zersetzungsprodukt im wesentlichen als Quecksilberoxyd erweist.

Rechnen wir den ganzen Gewichtsverlust im Exsikkator als Sauerstoff, so müssen wir vom 1. Tag an gerechnet, wo das Präparat noch feucht war, einen zu großen Wert, vom 2. Tage an, an dem das Präparat bei Zimmertemperatur staubtrocken geworden war, wahrscheinlich einen zu kleinen Wert erhalten. Dieses gibt auf 200 g Hg berechnet mit Hinzufügung des im Verbrennungsrohr gefundenen O_2

im 1. Fall 17,85 + 14,62 = 32,47 g O_2
im 2. Fall 17,85 + 12,67 = 30,52 g O_2.

Wenn auch nicht mit großer Exaktheit, ergibt schon dieser Versuch mit einiger Wahrscheinlichkeit die später besser bestätigte einfache Formel HgO_2.

4. Bestimmung der Zusammensetzung des unbekannten Körpers durch die Synthese.

Es erschien wünschenswert, die im letzten Kapitel beschriebene Synthese des neuen Körpers quantitativ zu überwachen, um ein Urteil zu haben, wann die Synthese vollendet ist, d. h. vom Quecksilberoxyd kein H_2O_2 oder O_2 aus demselben mehr aufgenommen wird.

Würde das H_2O_2 während der Synthese gar nicht katalytisch zerfallen, so müßte die H_2O_2-Lösung nach Vollendung

der Verbindung des H_2O_2 mit HgO schließlich eine durch Titrieren von Proben festzustellende, konstant bleibende Konzentration aufweisen. Da jedoch nebenher ein beständiger, wenn auch langsamer Zerfall des H_2O_2 in Wasser und frei entweichenden O_2 stattfindet, müssen wir letzteren auffangen und aus seinem Volumen berechnen, wieviel von der Konzentrationsabnahme der H_2O_2-Lösung dem Zerfall derselben in H_2O und O_2 und wieviel der Bindung durch das Quecksilberoxyd zuzuschreiben ist.

Wenn schließlich die in einer bestimmten Zeit durch Titrieren festgestellte Abnahme an aktivem O_2 in der Lösung sich insgesamt in dem gasförmig in demselben Zeitintervall entwickelten Sauerstoff wiederfindet, so findet keine Sauerstoffbindung durch das HgO mehr statt und ist daher die Synthese beendet.

In der Berechnung brauchen wir außer der Kenntnis der Konzentrationsänderungen auch diejenige des Volumens der Lösung zu jeder Zeit, was sich erreichen läßt, wenn man von bekannten Lösungsmengen ausgeht.

Es ist aber auch ohne weiteres verständlich, daß wir durch diese Berechnung das Verhältnis vom absorbierten H_2O_2 oder von aktivem Sauerstoff zum HgO finden, wenn wir gleichzeitig von abgewogenem HgO ausgehen.

So können wir das Verbindungsverhältnis von Hg und H_2O_2 im neuen Körper feststellen, wobei allerdings unbekannt bleibt, ob gleichzeitig auch Wasser mit ein- oder austritt.

Die beiden folgenden Abschnitte geben das Experimentelle und die Berechnungen näher an.

Versuchsanordnung.

In Fig. 1 ist *A* ein starkwandiges Reagenzglas. In diesem wurde eine abgewogenene Menge (gegen 10 g) HgO auf 0° abgekühlt, 10 ccm der 30 % H_2O_2-Lösung, die gleichfalls auf 0° abgekühlt war, zugegeben und das in Eis stehende Reagenzglas *A* mit dem gefetteten eingeschliffenen hohlen Glasstopfen *B* verschlossen. Dieser lief oben in ein Rohr aus, durch welches ein zum Umrühren dienender Glasstab *C* aus dem Glase *A* locker beweglich hervorragte. Ein dicker Schlauch *D* sorgte durch eine Glasverbindung mit dem Schlauche *E*, der zu einer Bleyer-

schen Gasbürette führte, für eine dichte Verbindung letzterer mit dem Rohransatz des Stopfens *B*, bzw. mit dem Reagenzglase *A*. Durch den Schlauch *D* konnte der Glasstab *C* angefaßt und der Inhalt des Glases umgerührt werden, ohne daß das Gefäß geöffnet zu werden brauchte. Namentlich in den ersten Stunden ist häufiges Umrühren bezw. Zerdrücken gebildeter Klumpen sehr erforderlich, da das Präparat sonst fest zusammenbackt.

Fig. 1.

Gleichzeitig wird der entwickelte Sauerstoff in der Bleyerschen Bürette aufgefangen. In einigen Stunden hat sich der Hauptumsatz mit dem charakteristischen Farbenumschlag vollzogen, und nach einem oder einigen Tagen wird nach Ablesung des entwickelten Sauerstoffgases das Gefäß auf kurze Zeit geöffnet, um eine Probe zum Titrieren der Lösung zu entnehmen. Dies wird nach geeigneten Zeitintervallen wiederholt, wobei die kleinen Gasverluste während des Öffnens praktisch nicht in Betracht kommen können.

Das Titrieren geschah in der Weise, daß ich 1 ccm (genauer 1,004 ccm) Lösung aus dem Reaktionsgefäß herauspipettierte, diese auf 100 ccm verdünnte und von dieser Lösung 10 ccm mit $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$-Lösung titrierte. Zur Einstellung der $KMnO_4$-Lösung diente Oxalsäure.

Die Berechnung der Synthesen.

Es sei eine beliebige Menge HgO mit v_i ccm H_2O_2-Lösung versetzt, von denen c ccm a ccm $^1/_{10}$ n. $KMnO_4$ beim Titrieren verbrauchen; da 1 ccm $^1/_{10}$ n.$KMnO_4$ $\frac{16}{2.10^4}$ g aktivem O entsprechen (1 Mol. H_2O_2 = 2 Liter normal $KMnO_4$), so enthält die ganze Lösung zu dieser Zeit t_i:

$$\frac{a.v_i}{c}\ \frac{16}{2.10^4}\ g \text{ act. O.}$$

Zerfällt jetzt einerseits das H_2O_2 in H_2O und $^1/_2$ O_2, oder verbindet es sich mit dem Bodenkörper, so nimmt die Menge des aktiven Sauerstoffs in der Lösung ab und gleichzeitig wird das Volumen v_i der Lösung im allgemeinen sich durch Kontraktion, Dilatation oder Absorption durch den Bodenkörper zu v_i' verändern.

Entsprechen jetzt c ccm der veränderten Lösung a' ccm $^1/_{10}$ $KMnO_4$, so haben wir in der Lösung zur Zeit t_i':

$$\frac{a' \cdot v_i'}{c} \frac{16}{2 \cdot 10^4} g \text{ act. O.}$$

Sind dabei d g O_2 gasförmig entwichen, so ist die vom Bodenkörper in dem Zeitintervall absorbierte Menge von aktivem Sauerstoff in Grammen:

$$x_i = (a\ v_i - a'\ v_i') \frac{16}{2 \cdot 10^4 \cdot c} - d. \qquad (1)$$

In der obigen Formel fehlt uns zur Berechnung des x nur noch das Volumen v_i' der Lösung am Schluß des betreffenden Intervalles.

Wie das weitere zeigen wird, läßt sich die Reaktion des Quecksilberoxyds mit dem H_2O_2 in folgender Weise schreiben:

$$HgO + H_2O_2 = HgO_2 + H_2O.$$

Ebenso wie beim katalytischen Zerfall des H_2O_2, erscheint folglich an der Stelle eines jeden verschwindenden H_2O_2-Moleküls ein H_2O-Molekül. Durch die Kenntnis der Molekularvolumina von Wasser und Wasserstoffperoxyd läßt sich das veränderte Volumen berechnen.

Bei 0° ist das Volum eines Moles Wasser 18,02 ccm, dasjenige des Wasserstoffperoxyds bei + 1,5° = 22,67 ccm.[1]) Nehme ich mit geringem Fehler dasselbe Volumen auch für 0° an, ferner nach Spring[1]) und einem eigenen Versuch (folgende Seite), daß Wasser und Wasserstoffperoxyd beim Mischen keine erhebliche Volumänderung erleiden, so läßt sich das Volum v' nach Zersetzung eines Teiles der H_2O_2-Moleküle aus dem ursprünglichen Volumen v direkt durch die beim Titrieren der Lösung erhaltenen Werte ausdrücken.

Wenn c ccm-Lösung ursprünglich a ccm $KMnO_4$ verbrauchen, so sind vor der Reaktion vorhanden:

$$\frac{a\ v}{20\,000\ c} \text{ Mole } H_2O_2 \text{ und } \left(v - \frac{a\ v}{20\,000\ c} 22{,}67\right) \frac{1}{18{,}02} \text{ Mole } H_2O,$$

nach der Reaktion:

$$\frac{a'\ v'}{20\,000\ c} \text{ Mole } H_2O_2 \text{ und } \left(v' - \frac{a'}{20\,000\ c} v' \cdot 22{,}67\right) \frac{1}{18{,}02} \text{ Mole } H_2O.$$

Die Summe der H_2O_2- und H_2O-Moleküle muß vor und nach der Reaktion gleich sein. Daraus folgt:

$$\frac{a\ v}{20\,000\ c} + \left(v - \frac{a\ v}{20\,000\ c} \cdot 22{,}67\right) \frac{1}{18{,}02} =$$

$$\frac{a'\ v'}{20\,000\ c} + \left(v' - \frac{a'\ v'}{20\,000\ c} \cdot 22{,}67\right) \frac{1}{18{,}02},$$

[1]) Spring, Ztschr. f. anorg. Ch. 8, 427 (1895).

oder beachtend, daß $c = 1{,}004$ ist und nach v' aufgelöst:

$$= v \frac{1-0{,}000231\ a}{1-0{,}000231\ a'}. \qquad (2)$$

Eine befriedigende Bestätigung der der Formel zugrunde gelegten Annahmen liegt darin, daß, wie ich fand, 10,01 ccm einer Wasserstoffperoxydlösung von 0° 11,141 g wogen und 1,004 ccm dieser Lösung 191,5 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ verbrauchten.

Daraus ergibt sich, daß die 10,01 ccm-Lösung 0,0954 Mole H_2O_2 oder 3,248 g H_2O_2 enthielten und aus der Differenz mit 10,041 g 7,893 g H_2O oder 0,4380 Mole H_2O.

Im ganzen waren also 0,5334 g Mole in der Lösung vorhanden, die einen Raum von 10,01 ccm einnahmen. — Wir denken uns jetzt, wir hätten 0,5334 Mole reines H_2O_2 und wollten aus deren Volumen vermittels unserer Formel berechnen, welches Volumen wir erhalten, wenn sich das H_2O_2 bis zum Titer 191,5 zersetzt. 0,5334 Mol. H_2O_2 würden ein Volumen von $0{,}5334 . 22{,}67$ ccm besitzen und 1,004 ccm reines Wasserstoffperoxyd würden 885 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ verbrauchen. Sinkt der Titer durch Zersetzung von 885 auf 191,5, so erhalten wir nach unserer Formel das Volumen

$$v' = 0{,}5334 . 22{,}67 \left(\frac{1-0{,}000231 . 885}{1-0{,}000231 . 191{,}5}\right) = 10{,}08$$

statt 10,01, soweit überhaupt zu erwarten, eine genügende Übereinstimmung.

Zur Berechnung der Synthese selbst habe ich statt dieser Formel eine graphische Interpolation angewendet, die sich, durch obige Formel kontrolliert, als praktisch genau erwies.

Man erhält diese, theoretisch nicht genaue Interpolation, wenn man auf der Abszisse die Titerzahlen von 0 bis 191,5 abträgt, in 0 den Wert des Molekularvolumens des Wassers = 18,02 und im Punkt 191,5 der Abszisse

das gefundene Molekularvolumen derselben Lösung $= \frac{10{,}01}{0{,}5334} = 18{,}77$

als Ordinate setzt.

Dann ist

$$v' = v \frac{a'\ b'}{a\ b},$$

wo a und a' die Titer und $a\,b$ und $a'\,b'$ die zugehörigen Ordinaten sind.

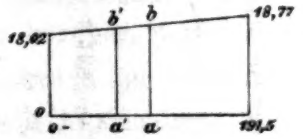


Fig. 2.
Schema der Interpolation.

Die Anwendung ist in den jetzt folgenden Tabellen und deren Erläuterungen enthalten.

I. Synthese. Ausgangsmaterial: 9,666 g HgO und 10,01 ccm H_2O_2.

	Tage	a ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$	Volumen der Lösung	Sauerstoff in Gramm: von t_i bis t_i'			
				d O_2 entwichen	x: O_2 von 9,666 g HgO absorbiert	auf 200 g Hg berechnet	im ganzen auf 200 g Hg berechnet
1. Intervall	$t_1 = 0$	$a_1 = 199{,}7$	$v_1 = 10{,}01$	0,009	0,585	13,07	16,00
	$t_1' = 1$	$a_1' = 127{,}6$	$v_1' = 9{,}84$				29,07

(v_1' ist also aus v_1 nach dem Diagramm erhalten, v_2 ist aus v_1' durch Abzug der herauspipettierten Menge = 1,004 ccm erhalten.)

2. Intervall	$t_2 = 1$	$a_2 = 127{,}6$	$v_2 = 8{,}836$	0,0038	0,0482	1,075	
	$t_2' = 1^1/_2$	$a_2' = 120{,}4$	$v_2' = 8{,}820$				30,15
3. Intervall	$t_3 = 1^1/_2$	$a_3 = 120{,}4$	$v_3 = 7{,}816$	0,0177	0,0174	0,388	
	$t_3' = 2$	$a_3' = 115{,}0$	$v_3' = 7{,}80$				30,54
4. Intervall	$t_4 = 2$	$a_4 = 115{,}0$	$v_4 = 6{,}796$	0,0642	0,0174	0,389	
	$t_4' = 4$	$a_4' = 101{,}0$	$v_4' = 6{,}78$				30,93
5. Intervall	$t_5 = 4$	$a_5 = 101{,}0$	$v_5 = 5{,}77$	0,0314	0,0062	0,138	
	$t_5' = 5$	$a_5' = 92{,}0$	$v_5' = 5{,}75$				31,07
6. Intervall	$t_6 = 5$	$a_6 = 92{,}0$	$v_6 = 4{,}75$	0,0088	− 0,0024	− 0,053	
	$t_6' = 5^1/_2$	$a_6' = 90{,}0$	$v_6' = 4{,}75$				31,02

Hier ist mehr O_2 gasförmig entwichen, als dem Konzentrationsverlust der Lösung entspricht; ein Teil ist also vom Bodenkörper wieder an die Lösung zurückgegeben.)

7. Intervall	$t_7 = 5^1/_2$	$a_7 = 181{,}2$	$v_7 = 13{,}76$				
	$t_7' = 6$ plötzliche stürmische Zersetzung.						

Diese Synthese zeigt, daß nach 5 Tagen auf 200 g Hg 15,07 aktiver Sauerstoff oder mit dem Sauerstoff des Oxyds 31,07 g O gebunden waren und daß eine weitere Aufnahme am 6. Tage nicht mehr erfolgte, sondern eher eine geringe Abnahme zu bemerken ist.

Das einfache, einer Verbindung HgO_2 entsprechende Verhältnis von O zu Hg macht es schon wahrscheinlich, daß ein vollständiger Umsatz die weitere Aufnahme von Sauerstoff verhindert hat. Man muß aber bedenken, daß in den 6 Tagen der Titer der H_2O_2-Lösung von 199,7 auf 90,0 oder die Konzentration von 30% auf ca. 14% gesunken ist. Es wäre gut denkbar, daß die gebildete H_2O_2-Verbindung mit einer Lösung von 14% H_2O_2 im Gleichgewicht wäre, d. h. daß sie in verdünnteren H_2O_2-Lösungen so lange unter Rückbildung von HgO das H_2O_2 abspalten müßte, bis die Konzentration von 14% erreicht wäre. In diesem Fall könnte die H_2O_2-Lösung natürlich kein weiteres HgO in die H_2O_2-Verbindung umwandeln, wenn die Konzentration so weit gesunken wäre. Es wären dann (nach den bekannten Prinzipien der Phasenregel) gleichzeitig festes HgO und die feste H_2O_2-Verbindung mit der Lösung im Gleichgewicht.

Sowie wir aber in diesem Fall die Konzentration der Lösung in bezug auf H_2O_2 erhöhen, müßte eine weitere Verwandlung von HgO in die H_2O_2-Verbindung erfolgen.

Aus diesem Grunde gab ich zu der z. T. verbrauchten H_2O_2-Lösung 10,01 ccm frische Lösung von 30% hinzu, so daß der Titer wieder auf 182, also fast auf den anfänglichen Wert stieg.

Spätere Versuche (s. S. 295 u. 297) zeigen, daß eine erneute Zugabe von H_2O_2 keinen weiteren Umsatz bewirkt, und daß die Konstanz der Menge des absorbierten Sauerstoffes tatsächlich auf der Vollständigkeit des Umsatzes beruhen muß.

Der vorliegende Versuch aber mißglückte in der Beziehung dadurch, daß gerade zur Zeit als ich nach 17stündiger Einwirkung der frischen Lösung eine Lösungsprobe zum Titrieren entnehmen wollte, die Zersetzung des Präparates begann, wobei sich dasselbe unter lebhafter Sauerstoffentwicklung in das graubraune Zersetzungsprodukt verwandelte.

Zu einem anderen Zweck konnte ich jedoch den Versuch verwenden:

Vor dem Zusatz der frischen H_2O_2-Lösung befanden sich nach meiner Berechnung im Glase 3,75 ccm Lösung, da von $v_6' = 4{,}75$ ccm noch einmal 1,004 ccm abzuziehen sind. Dadurch, daß ich deren Titer bestimmt hatte, ebenso wie den Titer der hinzugefügten 10,01 ccm der frischen Lösung und den Titer der entstandenen Mischung, konnte ich auf eine zweite Art das Volumen der vordem vorhandenen Lösung nach der Mischungsregel bestimmen; die Rechnung ergibt 2,0 statt 3,75 ccm. Wo dieser Fehler herkommt, weiß ich nicht zu sagen; es zeigt sich aber, daß er unser Versuchsergebnis praktisch selbst unter den ungünstigsten Annahmen kaum beeinträchtigt. Die größte Abweichung ergäbe dieser Fehler, wenn aus unbekannten Gründen schon im ersten Intervall eine um 1,75 ccm größere Volumenabnahme stattgefunden hätte, als in unserer Berechnung angenommen ist. Wir würden mit dieser veränderten Annahme eine größere O_2-Aufnahme durch HgO finden, und zwar einen Körper von 33,4 g O auf 200 g Hg.

Nachdem wir aber gesehen haben, daß die Reaktion in 5 Tagen beendigt erscheint, ist es ratsam, um das Einschleichen von Fehlern zu vermeiden und die Rechnung zu vereinfachen, mit möglichst wenigen, aber dafür langen Intervallen zu arbeiten. Der nächste Versuch enthält nur ein Intervall von 5 Tagen.

Synthese II.

Tage	a ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$	Volumen der Lösung	Sauerstoff in Grammen			
			von t_i bis t_i'			im ganzen auf 200 g Hg berechnet
			O_2 entwickelt $= d$	O_2 von 10,13 g HgO absorb. $= x$	auf 200 g Hg berechnet	
			g	g	g	g
$t_1 = 0$	$a_1 = 199{,}2$	$v_1 = 10{,}01$	0,099	0,7331	15,64	16
$t_1 = 5$	$a_1' = 97{,}1$	$v_1' = 9{,}78$				31,64

Wir sehen für die Formel $HgO_2.x$ aq. Übereinstimmung auf fast 1% mit der Theorie.

Synthese III.

Bei dieser Synthese, die eine genaue Wiederholung von Synthese II sein sollte, trat am 5. Tage vor dem Titrieren die Zersetzung ein, und veranlaßte mich, den nächsten Versuch nur 4 Tage lang fortzusetzen.

Synthese IV.

Tage	a ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$	Volumen der Lösung	Sauerstoff in Grammen			
			von t_i bis t_i'			im ganzen auf 200 g Hg berechnet
			O_2 entwickelt $= d$	O_2 von 10,96 g HgO absorb. $= x$	auf 200 g Hg berechnet	
			g	g	g	g
$t_1 = 0$	$a_1 = 191{,}8$	$v_1 = 10{,}01$	0,048	0,751	14,80	16
$t_1' = 4$	$a_1' = 93{,}5$	$v_1' = 9{,}79$				30,80

Wir finden volle Übereinstimmung mit der Synthese I, die nach 4 Tagen 30,93 g O_2 auf 200 g Hg ergab.

Fortgesetzt ist der Versuch nicht, vielmehr wurde das Reaktionsprodukt anderweitig verarbeitet.

Synthese V.

Vorliegende Synthese ist eine Wiederholung des Versuchs der Synthese I, durch Erneuerung der verbrauchten Lösung dem Bodenkörper einen höheren Gehalt an O zuzuführen, falls der Grenzwert, den die vorigen Synthesen ergaben, durch Erschöpfung der Lösung zu erklären gewesen wäre.

Tage	a ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$	Volumen der Lösung	Sauerstoff in Grammen			
			von t_i bis t_i'			im ganzen auf 200 g Hg berechnet
			O_2 entwickelt $= d$	O_2 von 10,10 g HgO absorb. $= x$	auf 200 g Hg berechnet	
			g	g	g	g
$t_1 = 0$	$a_1 = 189{,}6$	$v_1 = 10{,}01$	0,0592	0,703	15,05	16,00
$t_1' = 2$	$a_1' = 96{,}2$	$v_1' = 9{,}79$				31,05

(Es wurden jetzt 2,008 ccm Lösung entnommen, 10,01 ccm Lösung vom Titer 20,04 zugesetzt und a_2 nach der Mischungsregel zu 155,1 berechnet)

$t_2 = 2$	$a_2 = 155{,}1$	$v_2 = 17{,}79$	0,024	− 0,021	− 0,45	31,05
$t_2' = 3$	$a_2' = 153{,}0$	$v_2' = 17{,}77$				30,60

Nachdem in 2 Tagen der Sauerstoffgehalt 31,05 g auf 200 g Hg erreicht hat, sieht man, daß durch Zusatz von frischem H_2O_2 keine weitere Zunahme erfolgt ist, sondern eher eine geringe Zersetzung stattgefunden hat.

Synthese VI.

Es liegt noch die Möglichkeit vor, daß die Einwirkung des H_2O_2 auf das HgO nur oberflächlich geschieht, wenn auch die erhaltenen konstanten Werte dieses nicht glaublich machen. Zur sicheren Entscheidung habe ich in vorliegender Synthese ein in der Reibschale fein zerriebenes rotes Oxyd HgO angewandt, das durch das feine Korn gelbbraun aussah und nur etwas dunkler als das gefällte HgO war.

Ich erhielt folgende Daten auf 9,673 g HgO:

Tage	a ccm $^1/_{10}$ n-$XMnO_4$	Volumen der Lösung	Sauerstoff in Grammen			
			von t_i bis t_i'			im ganzen auf 200 g Hg berechnet
			O_2 entwickelt $= d$	O_2 von 9,67 g HgO absorb. $= x$	auf 200 g Hg berechnet	
			g	g	g	g
$t_1 = 0$	$a_1 = 199{,}2$	$v_1 = 10{,}01$	0,059	0,626	13,97	16,00
$t_1' = 1$	$a_1' = 115{,}8$	$v_1' = 9{,}80$				29,47
$t_2 = 1$	$a_2 = 115{,}8$	$v_2 = 7{,}79$	0,084	0,016	0,36	29,47
$t_2' = 2$	$a_2' = 100{,}4$	$v_2' = 7{,}76$				30,33

Auch hier deutet trotz des feinen Kornes des HgO die geringe Sauerstoffzunahme im zweiten Intervall darauf, daß der Grenzwert nahezu erreicht ist.

Synthese VII.

Wir haben hier eine Kombination der Bedingungen von V und VI, indem fein zerriebenes HgO angewandt und die Lösung einmal erneuert wurde.

Angewandt 10,96 g HgO (fein zerrieben).

Tage	a ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$	Volumen der Lösung	Sauerstoff in Grammen			
			von t_i bis t_i'			im ganzen auf 200 g Hg berechnet
			O_2 entwickelt $= d$	O_2 von 10,96 g HgO absorb. $= x$	auf 200 g Hg berechnet	
			g	g	g	g
$t_1 = 0$	$a_1 = 202{,}0$	$v_1 = 10{,}01$	0,0625	0,6900	13,59	16,00
$t_1' = 2$	$a_1' = 110{,}1$	$v_1' = 9{,}79$				29,59
(Zum Titrieren entnommen 2,008 ccm, zugefügt 5,020 ccm vom Titer 20,15. $a_2 = 146{,}3$ nach der Mischungsregel).						
$t_2 = 2$	$a_2 = 146{,}3$	$v_2 = 12{,}80$	0,059	0,007	0,152	29,59
$t_2' = 3$	$a_2' = 140{,}0$	$v_2' = 12{,}78$				29,74
Es hat kaum mehr O-Aufnahme stattgefunden.						
$t_3 = 3$	$a_3 = 140{,}0$	$v_3 = 10{,}77$	0,064	0,027	0,53	29,74
$t_3' = 4$	$a_3' = 129{,}3$	$v_3' = 10{,}74$				30,27

Wir sehen auch hier, daß weder feineres Korn noch größere H_2O_2-Konzentration eine Mehraufnahme von Sauerstoff bewirken können.

Eine weitere Synthese VIII gab am dritten Tage Zersetzung.

Synthese IX. Angewandt 9,50 g HgO (unzerrieben).

Tage	a ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$	Volumen der Lösung	Sauerstoff in Grammen			
			von t_i bis t_i'			im ganzen auf 200 g Hg berechnet
			O_2 entwickelt $= d$	O_2 von 9,50 g HgO absorb. $= x$	auf 200 g Hg berechnet	
			g	g	g	g
$t_1 = 0$	$a_1 = 19{,}65$	$v_1 = 10{,}01$	0,0126	0,629	14,30	16,00
$t_2 = 1$	$a_1' = 10{,}85$	$v_1' = 9{,}80$				30,30
$t_3 = 2$ erfolgte Zersetzung.						

Synthese X. Angewandt 9,3150 g HgO (unzerrieben).

Tage	a ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$	Volumen der Lösung	Sauerstoff in Grammen			
			von t_i bis t_i'			im ganzen auf 200 g Hg berechnet
			O_2 entwickelt $= d$ g	O_2 von 9,31 g HgO absorb. $= x$ g	auf 200 g Hg berechnet g	
$t_1 = 0$	$a_1 = 197{,}0$	$v_1 = 10{,}01$	0,111	0,591	13,73	16,00
$t_2' = 4$	$a_2' = 111{,}5$	$v_1' = 9{,}80$				29,73
$t_2 = 4$	$a_2 = 111{,}5$	$v_2 = 7{,}79$	0,035	0,0046	0,106	29,73
$t_2' = 5$	$a_2' = 105{,}5$	$v_2' = 7{,}76$				29,84

Da kaum Zunahme von O vorhanden, wurde das Reaktionsprodukt weiter verarbeitet.

Synthese XI. Angewandt 9,154 g HgO (unzerrieben).

Tage	a ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$	Volumen der Lösung	Sauerstoff in Grammen			
			von t_i bis t_i'			im ganzen auf 200 g Hg berechnet
			O_2 entwickelt $= d$ g	O_2 von 9,15 g HgO absorb. $= x$ g	auf 200 g Hg berechnet g	
$t_1 = 0$	$a_1 = 197{,}0$	$v_1 = 10{,}01$	0,080	0,617	14,58	16,00
$t_1' = 4$	$a_1' = 111{,}9$	$v_1 = 9{,}81$				30,58
$t_2 = 4$	$a_2 = 111{,}9$	$v_2 = 6{,}80$	0,049	− 0,0061	− 0,15	30,58
$t_2' = 5$	$a_2' = 104{,}5$	$v_2' = 6{,}78$				30,43

Es hat zuletzt wieder eine überwiegende Zersetzung stattgefunden.

Zusammenstellung der Resultate.

Die folgende Tabelle gibt die maximalen Werte der Sauerstoffaufnahme an. Die eingeklammerten Werte rühren von den Versuchen her, in denen die Synthesen, ohne daß ein konstanter Endwert festgestellt war, vor dem 5. Tage abgebrochen wurden.

Synthese	Zeit	auf 200 g HgO g O	
I	5 Tage	31,07	(Grenze erreicht)
II	5 „	31,64	(Grenze nicht nachgewiesen)
IV	4 „	(30,80)	(vor Schluß abgebrochen)
V	2 „	31,05	(Grenze erreicht)
VI	2 „	(30,33)	(abgebrochen)
VII	4 „	(30,27)	(„)
IX	1 „	(30,30)	(abgebrochen wegen Zersetzung)
X	5 „	29,85	(Grenze fast erreicht)
XI	4 „	30,58	(Grenze erreicht).

Mittel aus den uneingeklammerten Zahlen = 30,84.

Aus diesen Zahlen geht wohl mit großer Wahrscheinlichkeit trotz des niedrigeren Mittelwertes der Grenzwerte für den Sauerstoffgehalt 32 hervor. Eine nähere Diskussion der erhaltenen Resultate soll nach Mitteilung der Resultate der direkten Analysen des erhaltenen Reaktionsproduktes geschehen.

5. Analysen nach van Bijlert.

Wie wir schon vorhin sahen, ist es nicht möglich, das Reaktionsprodukt von HgO und H_2O_2 durch Auswaschen vom anhaftenden H_2O_2 zu befreien, ohne das Produkt gleichzeitig zu zersetzen.

Deshalb schlug mir Herr Prof. Bredig vor, zur Analyse die Methode von van Bijlert[1]) zu benutzen. Nach derselben verfahren wir in folgender Weise:

Wir entfernen von dem festen Bodenkörper auf mechanischem Wege möglichst viel von der anhaftenden Lösung, so daß wir eine dicke Paste erhalten.

In dieser Paste bestimmen wir den Gehalt an Hg und an aktivem Sauerstoff. Letzterer ist zum Teil mit dem Hg chemisch verbunden gewesen, zum Teil stammt er von dem H_2O_2, welches in der anhaftenden Mutterlaugenlösung enthalten war. Dieses Quantum müssen wir vom gesamten, gefundenen aktiven Sauerstoff abziehen, um den wirklich an das Quecksilber gebundenen Sauerstoff zu erhalten.

Dieses ist nur möglich, wenn wir wissen, wieviel Kubikzentimeter Mutterlauge in der Paste haften geblieben waren

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 8, 342 (1891).

und wie groß die Konzentration dieser Mutterlaugenlösung an H_2O_2 war.

Nach van Bijlert lösen wir daher zu diesem Zweck von vornherein, bevor wir die Hauptmenge der Lösung vom Bodenkörper trennen, in letzterer einen indifferenten Körper, der sich leicht quantitativ bestimmen läßt und sorgen für vollständige Vermischung; hier war $Ba(NO_3)_2$ dazu geeignet. Erst nachdem dieses geschehen, entfernen wir die Hauptmenge der Lösung vom Bodenkörper.

Die jetzt erhaltene Paste analysieren wir nicht nur auf den Gehalt an Hg und aktivem Sauerstoff, sondern auch auf $Ba(NO_3)_2$ durch Fällen mit H_2SO_4.

Gleichzeitig bestimmen wir in einigen Kubikzentimetern der vom Bodenkörper wegpipettierten klaren Mutterlauge den Gehalt an H_2O_2 und an $Ba(NO_3)_2$. Daraus wissen wir, wieviel aktiver Sauerstoff in der Mutterlauge auf 1 g ausgefälltes $BaSO_4$ kommt, und können nun auch aus dem aus der Paste gefällten $BaSO_4$ berechnen, wieviel aktiven O die der Paste als Mutterlauge anhaftende Lösung durch ihren H_2O_2-Gehalt geliefert hat. Zur Analyse dienten die Schlußprodukte der vorhin angegebenen Synthesen.

Zunächst wurde eine auf 0° gekühlte 30 prozent. H_2O_2-Lösung mit $Ba(NO_3)_2$ gesättigt, die klare Lösung in das Reaktionsgefäß zu der H_2O_2-Lösung zugegossen und $^1/_2$ Stunde lang mit dem Bodenkörper durchgerührt. Nachdem letzterer sich abgesetzt hatte, wurden von der Lösung zur Mutterlaugenanalyse einige Kubikzentimeter herauspipettiert.

Zur Entfernung der übrigen Hauptmenge der Lösung diente eine Pipette, deren Ausflußöffnung zu einem kleinen Trichter von ca. 6 mm Durchmesser erweitert war. Der Trichter wurde mit Asbestwolle gefüllt und mit dieser Vorrichtung und mit Hilfe einer Wasserstrahlvakuumpumpe die Mutterlauge bis auf sehr geringe Menge abgesogen.

Mit einem in Eis gekühlten, trockenen Porzellanlöffel wurden dann aus dem Reaktionsgefäß einige Gramm der Paste, die analysiert werden sollten, herausgeholt. Das mußte behutsam geschehen, da bei etwas zu starkem Druck oder durch Reibung oft die ganze feuchte Paste explodierte, wenn auch harmlos, so doch unter Zerstörung des ganzen gewonnenen

Materials. Die feuchte Paste, in der also Hg, Ba und aktiver Sauerstoff zu bestimmen sind, wurde in ein trockenes auf 0° gekühltes Präparatengläschen und mit diesem in ein Gasentbindungsgefäß gebracht, in welchem sich auch die Schwefelsäure befand. Auch dieses Gefäß war mit der Säure auf 0° gekühlt. Der zugehörige Gummistopfen nahm in seinen Bohrungen ein Verbindungsrohr zu einer 200 ccm fassenden Gasbürette von Bleyer und eine Bürette mit Glashahn auf, damit nachher noch bekannte Mengen Säure nachgefüllt werden konnten, ohne das Gefäß zu öffnen. Nachdem das Glas mit seinem Inhalt in einem Eiswasserthermostat konstante Temperatur erreicht hatte, wurde durch Umkippen des Glases die Zersetzung durch Schwefelsäure bewirkt, wieder konstante Temperatur abgewartet und die entwickelte Gasmenge abgelesen.

Vor Eintritt in die Gasbürette passierte das entwickelte Gas noch eine erhitzte Kapillare, um den oft zum Teil als Ozon entweichenden Sauerstoff zu zersetzen.

Die Hauptmenge des aktiven Sauerstoffs geht hierbei als H_2O_2 in Lösung und wird mit $KMnO_4$ titriert.

Bei der Zersetzung der Paste mit H_2SO_4 hat sich auch das $BaSO_4$ gebildet, das sich jetzt in der titrierten Lösung suspendiert befindet. Es wird jetzt dieses abfiltriert und gewogen.

Schließlich muß das in der Lösung enthaltene Quecksilber bestimmt werden. Hierzu leistete mir die gasanalytische Bestimmung mit Hydrazin nach Ebler[1]) gute Dienste. Zur Trennung wird das Quecksilber mit Ammoniak und Hydroxylamin als Metall gefällt, auf dem Filter ausgewaschen, in Salpetersäure auf dem Filter gelöst, letzteres durch mehrfaches Eindampfen mit rauchender HNO_3 verbrannt und der Überschuß der letzteren durch Eindampfen zum größten Teil entfernt.

Der Rückstand wird in verdünnter HNO_3 gelöst, ins Gasentbindungsgefäß gebracht und hier unter Auffangen des freiwerdenden Gases das Quecksilbersalz mit Hydrazinchlorid reduziert.

In der Weise haben wir alle zur Berechnung der Analysen

---

[1]) Ebler, Ztschr. f. anorg. Ch. 47, 377 (1905).

erforderlichen Daten erhalten. Die Formel zur Berechnung des an das Quecksilber gebundenen aktiven Sauerstoffs lautet:

$$x = \left(B - \frac{b\,A}{a}\right)\frac{16}{2 \cdot 10^4} + d. \qquad (3)$$

Die Bedeutung der Buchstaben gibt die folgende Tabelle an, welche auch gleichzeitig die gefundenen Werte für zwei Analysen enthält:

		1. Analyse	2. Analyse
a:	In einer Probe der klaren Mutterlauge gefundenes $BaSO_4$	0,2135 g	0,1538 g
b:	ccm $^1/_{10}$ $KMnO_4$ für dieselbe Lösung verbraucht	787 ccm	749 ccm
c:	Quecksilber in der Analysensubstanz gefunden	1,245 g	0,9961 g Hg
A:	$BaSO_4$ in der Analysensubstanz	0,0090 g	0,0040 g
B:	$KMnO_4$ für die Analyse verbraucht	165,5 ccm	101,3 ccm
d:	gasförmig entwichener O_2	0,0011 g (= 0,8 ccm)	0,018 g (= 14,45 ccm)
x:	Aktiver Sauerstoff	0,1069 g	0,0841 g
X:	Im ganzen Sauerstoff auf 200 g Hg	33,18 g	32,89 g O

Mittel 33,03.

Auch die hier gefundenen Werte geben eine gute Annäherung an die früher gefundenen. Das Mittel bei der synthetischen Methode war 30,84 und gibt mit 33,03, dem hier gefundenen Mittel, den schließlichen Mittelwert 31,93, wodurch die Formel $HgO_2 + x\,H_2O$ wohl sicher festgestellt ist.

Beachtenswert ist auch, daß in Analyse I der aktive Sauerstoff nur zu 1% gasförmig entwichen ist.

Kontrollanalysen.

Eine Prüfung der Genauigkeit der gasanalytischen Hg-Bestimmung nach Ebler in meinen Händen und Analysen des von mir verwandten Merckschen Quecksilberoxyds gaben mit der Theorie gut übereinstimmende Werte. Von der Wiedergabe dieser Resultate sehe ich ab, um hier nur zwei gleichfalls befriedigende Kontrollanalysen anzugeben, die sich auf das Titrieren von H_2O_2 mit $KMnO_4$ in Gegenwart von Quecksilbersalz und zweitens auf die Trennung des Quecksilbers von Mangansalzen durch Hydroxylamin und Ammoniak beziehen.

1. Kontrollanalyse.

Eine Lösung von 1,300 g Hg in konz. HNO_3 wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit verdünnter

HNO_3 aufgenommen und 10,01 ccm H_2O_2-Lösung zugesetzt, die 20,20 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ entsprachen.

Die Lösung verbrauchte 20,25 ccm $KMnO_4$. Hierauf wurde das Hg mit NH_3 und Hydroxylaminchlorid gefällt, ausgewaschen mit dem Filter in HNO_3 gelöst, das Filter mit rauchender HNO_3 verbrannt, die Lösung mehrfach mit konz. HNO_3 zur Trockne eingedampft, mit verdünnter HNO_3 aufgenommen und das Hg dann wie oben mit Hydrazin bestimmt.

Gefunden wurden 1,311 g Hg statt 1,300 g Hg.

2. Kontrollanalyse.

Es wurde 1 g HgO in 20 ccm verdünnter H_2SO_4 gelöst, dazu gegeben 10,01 ccm H_2O_2-Lösung. 10,01 ccm H_2O_2-Lösung verbrauchten allein 8,85 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$.

Die mit 10,01 ccm H_2O_2-Lösung versetzte Hg-Lösung verbrauchte 8,87 ccm $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$. Dabei wurde der erste Tropfen $KMnO_4$ vor Zusatz des H_2O_2 von der Hg-Lösung entfärbt.

Hindernisse bei der Analyse.

Nicht unter allen Umständen verläuft die Analyse so glatt, wie in den zwei angeführten Fällen und den Kontrollanalysen.

Bei einer Wiederholung der ersten Analyse ging alles gut, bis ich die Lösung, die das aufgelöste Hg, das suspendierte $BaSO_4$ und frei gewordene H_2O_2 enthielt, zu titrieren begann.

Gleich nach Zusatz der ersten Tropfen von $KMnO_4$ begann die farblose klare Lösung, durch Katalyse des H_2O_2 oder ev. einer Verbindung desselben, unter intensiver Ozonentwicklung scheinbar zu sieden, wodurch der Versuch verloren war. In anderen Fällen war kein scharfes Ende beim Titrieren zu erhalten. Das $KMnO_4$ wurde nicht entfärbt, sondern ging in Kirschrot über, vielleicht durch Manganisalzbildung, und gab schließlich, trotz Säureüberschuß einen wie Braunstein aussehenden Niederschlag.

Mehrfach trat das Hindernis aber schon früher ein, indem sich das Präparat im Gasentbindungsgefäß absolut nicht in der H_2SO_4 lösen wollte, sondern in eine harte weiße Masse (vgl. S. 286) überging, die mit Wasser in Berührung gebracht, Ozon entwickelte.[1])

Im bisher beschriebenen Analysenverfahren wurde zuerst der durch verdünnte H_2SO_4 gasförmig entwickelte O_2 aufgefangen und dann die Lösung titriert.

Einfacher konnte es erscheinen, in das Gasentbindungsgefäß gleich einen Überschuß an $KMnO_4$ zu setzen und dadurch die gesamte Menge an aktivem Sauerstoff als Gas zu erhalten.

Auch hier traten aber einerseits dieselben Schwierigkeiten auf, wie oben angeführt, und außerdem war es fast unmöglich, die zur Analyse

[1]) Nach Ansicht Hrn. Prof. Bredigs ist sie vielleicht ein Quecksilbersalz der Caroschen Säure.

geeignete Menge des Präparates abzuschätzen. War sie zu klein, so erhielt man zu wenig Hg und das $BaSO_4$ war überhaupt nicht quantitativ zu bestimmen.

Glaubte man das nächste Mal nur wenig mehr genommen zu haben, so war zufällig das Präparat feuchter, und es entwickelten sich in einigen Sekunden solche Gasmengen, daß die 200 ccm der Bürette ausgefüllt waren und der übrige Sauerstoff hinausströmte. — Ich versuchte daher in weiteren Versuchen, gleich bei der Synthese von kleinen gewogenen Mengen HgO auszugehen und das ganze Produkt zur Analyse zu verwenden. Diese Methode dürfte außerdem die nachträgliche Hg-Bestimmung überflüssig machen.

So gut dieses Prinzip mir auch erschien, verunglückten doch alle diese Versuche ebenso, wie die meisten anderen irgendwo unterwegs, infolge der außerordentlichen Labilität des Systemes.

Als ich schließlich, wieder nach der ersten Methode arbeitend, einen glatten Abschluß einer Analyse erhielt und hierbei auch das Resultat dieser Analyse II denkbar gut zu den früheren paßte, begnügte ich mich mit diesem Ergebnis der von Bijlertschen Methode.

6. Bestimmungen des Wasser- bezw. Wasserstoffgehalts der Verbindung.

Die quantitativen Bestimmungen nach der synthetischen und nach der van Bijlertschen Methode zeigten, daß bei der Bildung der Quecksilber-Wasserstoffperoxyd-Verbindung 1 Mol. H_2O_2 pro HgO Molekül aus der H_2O_2-Lösung verschwindet und daß bei der Zersetzung wieder ein Molekül H_2O_2 oder ein Derivat desselben gebildet wird.

Es soll jetzt untersucht werden, ob der neue Körper Wasser oder allgemeiner Wasserstoff enthält.

Dieser Bestimmung bereitet unsere Verbindung Schwierigkeiten, denn einerseits wissen wir, daß sich dieselbe nur bei 0° trocknen läßt und andererseits, daß der Körper beständig Sauerstoff abgibt. Daher konnte das ohnehin mangelhafte Trocknen bei 0° höchstens 2 Tage lang geschehen und es mußte zur Analyse oft das noch sichtbar feuchte Produkt verwandt werden, denn leider zeigten die Präparate gerade in der Zeit der Ausführung dieser Analysen eine ganz besonders leichte Zersetzlichkeit.[1])

[1]) Die warme Jahreszeit verbot es mir, die Versuche, wie früher, teilweise im Freien bei Winterkälte auszuführen.

Diese Analysen sollen deshalb nur den Zweck haben, zu zeigen, unter welcher Größe sich der Wasser- oder Wasserstoffgehalt befinden kann, falls solch einer überhaupt vorhanden ist.

Versuchsanordnung.

Experimentell gestaltete sich die Analyse ähnlich wie die organischen N-Bestimmungen nach Dumas, indem die Analysensubstanz in einem schwerschmelzbaren Glasrohr, durch welches ein getrockneter CO_2-Strom geführt wurde, in der Hitze in Hg, O_2 und H_2O zersetzt, das Wasser im $CaCl_2$-Rohr absorbiert und das O_2-Gas über Kalilauge aufgefangen wurde. Es mußte dabei dafür gesorgt werden, daß erstens kein Hg-Dampf mit in das $CaCl_2$-Rohr überging, zweitens daß die Explosivität der Substanz keine Störungen gab.

Fig. 3.

In Fig. 3 ist die Versuchsanordnung gezeigt. Von *a* tritt aus einem Kreusslerschen Apparat das CO_2 in das Verbrennungsrohr. Dieses ist bei *d* etwas gebogen und so geneigt aufgestellt, daß die Hauptmenge des reduzierten Hg sich bei *d* ansammelt. A_1 und A_2 sind ziemlich feste Pfropfen aus Asbestwolle, zwischen denen das 10 cm lange Porzellanschiffchen liegt.

Die Substanz, wie sonst bei explosiven Stoffen üblich, mit Sand zu vermengen, war nicht möglich, da dabei starke, wenn nicht vollständige Zersetzung hätte erfolgen müssen. Ich teilte deshalb das Schiffchen durch 5 Asbestpfropfen in 6 getrennte Teile ein und verteilte die Substanz gleichmäßig in den 6 Räumen. Das Schiffchen und das Verbrennungsrohr waren zunächst auf 0° abgekühlt und alle Manipulationen geschahen möglichst schnell. Nachdem die Luft aus dem Rohr durch CO_2 verdrängt war, begann ich das Glasrohr sehr allmählich nur am gegen *a* gelegenen Ende des Schiffchens zu erwärmen und das Gas aufzufangen.

Schon bei mäßiger Erwärmung, etwa bei 30° schätzte ich, verpuffte das erste Sechstel. Die Asbestpfropfen A_1 und A_2 dienten dazu, den hierbei erfolgenden Gasstoß auf den zwischen ihnen liegenden Raum zu beschränken. Andernfalls wurde das Zersetzungsprodukt, ein graubraunes Pulver, nach beiden Seiten aus dem Rohr hinausgestoßen, während es jetzt zwischen den Pfropfen liegen blieb und auch der Austritt des O_2 nicht zu heftig erfolgte.

In derselben Weise wurden nach und nach alle 6 Teile der Analysensubstanz zur Verpuffung gebracht. Erst dann wurde begonnen, das

Tabelle zur Wasserstoffbestimmung.

a Nr. der Analyse	b Vorbehandlung der Substanz	c Gewicht der Analysensubst.	d Gewicht des O_2	e Gewicht des H_2O	f Gew. des Hg aus der Differenz	g Auf 200 g Hg berechnet O_2	h Auf 200 g Hg berechnet H_2O	i Auf 232 g HgO_2 ber. H_2O
1.	24 Stunden bei 0° auf dem Tonteller im Exsikkator getrocknet. Haftet durch Feuchtigkeit am Glase.	0,8750 g	0,0918 g	0,0050 g	0,778 g	23,6 g oder (16,0 + 7,6)	1,88 g	3,9 g H_2O
2.	24 Stunden bei 0° wie 1. getrocknet. Substanz sichtbar feucht.	0,7580 g	0,0886 g	0,0275 g	0,6419 g	27,68 g oder (16,00 + 11,65)	8,57 g	11,8 g H_2O
3.	Getrocknet wie 1. und 2. Substanz feucht.	0,5850 g	0,1830 g	(0,0040 g)?	1,398 g	26,15 g oder (16,00 + 10,15)	(0,572 g)? (vor Schluß durch Unfall unterbrochen)	(0,92 g H_2O)?
4.	Substanz von 3 im Wägeglas weitere 24 Stunden lang bei 0° getrocknet.	1,6415 g	0,1768 g	0,0165 g	1,4492 g	24,55 g oder (16,00 + 8,25)	2,276 g	4,42 g H_2O
5.	Substanz von 3 bezw. 4 3 Stunden später, aus einer tieferen Partie des Wägeglases.	1,6685 g	0,1607 g	0,0290 g	1,4698 g	23,10 g oder (16,00 + 7,10)	3,95 g	8,9 g H_2O

ganze Rohr höher zu erhitzen, bis auch das bereits vordem vorhandene oder jetzt gebildete HgO vollständig in Hg und O_2 zerfallen war.

Zwischen einem dritten Asbestpfropfen A_3 und dem Pfropfen A_2 befand sich ein Bausch Blattgold, das dazu diente, Quecksilberdampf am Austritt aus dem Verbrennungsrohr zu verhindern. Nachdem alles HgO zersetzt war, wurden auch die Pfropfen A_2 und A_3 mit dem Blattgold gelinde erwärmt, um mit Hilfe des CO_2-Stromes alles hier angesammelte H_2O zu vertreiben. Das $CaCl_2$ wurde vor und nach der Zersetzung gewogen und die Sauerstoffmenge über Kalilauge abgelesen und auf Normalbedingungen reduziert.

Die Tabelle (vorige S.) ergibt alle erhaltenen Daten der 5 nach Art der Verbrennungen ausgeführten Analysen.

Erläuterungen zu der nebenstehenden Tabelle.

Die Rubriken a bis g bedürfen keiner Erläuterung. Wie schon vorhin gesagt, waren die in gewöhnlicher Weise hergestellten Präparate in dieser Zeit ganz besonders zersetzlich und wurden daher sichtbar feucht analysiert. Unter b finden sich die Angaben über die Feuchtigkeit.

Die Rubriken d bzw. g zeigen, daß alle Präparate bereits vor der Analyse einen beträchtlichen Teil des Sauerstoffs abgegeben haben und die gefundenen Werte geben davon Kenntnis, wieviel von der analysierten Substanz zersetzt war.

Die Werte, welche das Resultat dieser Analysen bringen, finden wir in den Rubriken h und i.

Um den nach den Analysen größtmöglichen Wassergehalt unserer Quecksilberverbindung zu finden, müßten wir annehmen, daß alles gefundene Wasser an den unzersetzten Teil der Substanz gebunden gewesen ist. In Analyse I sind z. B. $^{7,6}/_{16}$ Teile der Substanz unzersetzt, auf 232 g HgO_2 kämen daher $^{16}/_{7,6} . 1{,}88 =$ 3,9 g H_2O. Ebenso sind auch die Werte für die anderen Analysen berechnet und unter i angegeben.

Zur Beurteilung der so berechneten Werte muß berücksichtigt werden, daß alle sicher vorhandenen und denkbaren Fehler nur das Finden einer viel zu großen Wassermenge verursachen können.

Zu diesen Fehlern gehört:

1. Die schon äußerlich wahrnehmbare Feuchtigkeit der Präparate;
2. die Anrechnung der ganzen Feuchtigkeit nur dem unzersetzten Teil der Substanz.

3. Nach einer allgemeinen Erfahrung wird bei Elementaranalysen eher zu viel, als zu wenig Wasser gefunden und auch in einer Probeanalyse von Merckschem HgO, das im H_2SO_4-Exsikkator keine Gewichtsabnahme mehr zeigte, erhielt ich auf 0,196 g HgO 1,5 mg H_2O.

4. In der Berechnung der Werte unter h haben wir die Möglichkeit außer Acht gelassen, daß ein Teil des gefundenen H_2O aus mechanisch anhaftendem H_2O_2 stammen könnte, daß also die anhaftende Feuchtigkeit H_2O_2 enthalte. Ist dieses der Fall, so würde gar nicht aller gefundener Sauerstoff an Hg gebunden gewesen sein, und wir kämen zum Resultat, daß weniger unzersetztes HgO_2 vorhanden wäre, als zur Berechnung der Werte unter i angenommen ist. Gleichzeitig mit einer dahin veränderten Annahme muß aber naturgemäß die Annahme entsprechend fallen, daß alles gefundene H_2O oder H an das Hg chemisch gebunden sei, und tatsächlich ergibt jede derartig geführte Rechnungsweise noch weniger H_2O, als unter i angegeben ist.

Wir können folglich damit rechnen, daß jedenfalls nicht mehr chemisch gebundenes Wasser vorhanden gewesen ist, als die gefundenen Zahlen unter i angeben (außer Analyse III, die infolge eines Unfalls nicht beendigt ist).

Käme auf ein Molekül der Verbindung 1 Molekül Wasser, so müßten wir in allen Analysen wenigstens 18 g H_2O auf 232 g HgO_2 berechnet erhalten haben. Da der höchste Wert 11,8 ist, so ist die Formel $HgO_2 . H_2O$ jedenfalls ausgeschlossen.

Ebenso ausgeschlossen erscheint mir die Möglichkeit, daß auf 2 HgO_2-Moleküle ein H_2O-Molekül käme oder anders gesagt auf 1 Atom Hg 1 Atom H. Wir müßten dann in Spalte i alle, oder wenigstens die Mehrzahl der Werte über 9 erhalten. Wir finden dieses aber nur in der einen Analyse II, in der dazu das mechanisch anhaftende Wasser mit dem Auge wahrnehmbar war und sicher einen großen Teil des gefundenen Wassers geliefert hat. Theoretisch noch unwahrscheinlicher als die Zusammensetzung von einem H-Atom auf ein Hg wäre es, daß auf 2 Hg ein H käme und auch gegen diese Annahme würden die Analysen I und IV sprechen, die beide weniger als 4,5 g H_2O unter i gegeben haben.

Die Zahlen der Analysen verneinen daher die Frage nach einem Wasser- oder Wasserstoffgehalt der Verbindung und schreiben ihr die einfache Formel HgO_2 zu.

Außerdem ist noch ein theoretischer Gesichtspunkt vorhanden, welcher einen Gehalt an H_2O unwahrscheinlich macht.

Die Untersuchungen von Wöhler[1]) und seinen Mitarbeitern haben gezeigt, daß die Wassermengen, welche die Analysen der höheren Sauerstoffverbindungen des Platins und Palladiums ergaben, von chemisch gebundenem Wasser herrühren, und es könnte daraus leicht derselbe Schluß auch auf die vorliegende Quecksilberverbindung gezogen werden. Daß solch ein Analogieschluß nicht gerechtfertigt wäre, geht aus folgendem hervor:

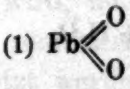
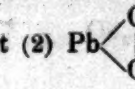
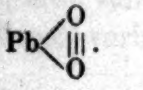
Die höheren Sauerstoffverbindungen von Platin und Palladium zersetzen sich in dem Maße, als ihnen durch das Trocknen H_2O entzogen wird. Nach dem Massenwirkungsgesetz dürfte also ihre Existenz durch Gegenwart von Wasserdampf eher begünstigt werden. Gerade umgekehrt sahen wir aber, daß unsere Quecksilberverbindung um so stabiler ist, je vollständiger die Gegenwart von H_2O ausgeschlossen wird. Dieses Verhalten macht das Vorhandensein chemisch gebundenen Wassers auch theoretisch höchst unwahrscheinlich.

7. Die Konstitution der Verbindung.

Nachdem wir die chemische Formel der neuen Verbindung des Quecksilbers und deren wichtigste chemische Eigenschaften kennen gelernt haben, seien noch einige Angaben über diejenige Konstitutionsannahme und Bezeichnung der Verbindung gemacht, welche ihre Eigenschaften am besten zum Ausdruck bringt.

Im allgemeinen hat man schon lange zwei verschiedene Klassen höherer Sauerstoffverbindungen der Metalle kennen gelernt.

Die einen, wie Bleisuperoxyd, entsprechen einer Valenz des Metalles, die höher als die beim niederen Oxyd ist; dieselben spalten niemals Wasserstoffperoxyd ab. Man schreibt diesen daher eine Konstitution zu wie dem Bleisuperoxyd:

(1)  und nicht (2)  oder[2])  .

Bereits Luther und Schilow[3]) haben in ihrer Systematik der Sauerstoffverbindungen auf die Möglichkeit dieser Isomerie hingewiesen. Verbindungen vom Typus (2) leiten sich von derselben Valenz des Metalles ab wie das Oxyd und

[1]) Vgl. Wöhler u. König, Z. f. anorg. Ch. 46, 323 (1905).

[2]) nach Brühls Wasserstoffperoxydformel.

[3]) Z. f. ph. Ch. 46, 811 (1904); auch Z. f. Elektrochemie 12, 588 (1906).

spalten sowohl durch Wasser, als auch durch Säuren den aktiven Sauerstoff als Wasserstoffperoxyd ab, wie z. B. Na_2O_2, BaO_2 u. a. Schönbein nannte solche Verbindungen Antozonide[1]), nach späteren Bezeichnungsweisen können sie zu den Peroxyden, Moloxyden[2]), Holoxyden[3]) oder Primäroxyden[4]) gehören. Tatsächlich sind die Metall-Antozonide Salze der Säure[5]), Wasserstoffperoxyd. Keine von den obigen Bezeichnungen soll jedoch Wasserstoffperoxydsalz bedeuten und es fehlt eine Nomenklatur dieser Salze, besonders wenn man es mit mehreren Wasserstoffperoxydsalzen zu tun hat, die sich von verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles ableiten, wobei es noch saure und basische Salze geben kann. Ich glaube, daß durch die Bezeichnung Peroxydat für die Salze des Wasserstoffperoxyds diesem Mangel gut abgeholfen wird und will mich derselben bedienen, um den chemischen Charakter solcher Verbindungen eindeutig anzugeben.

Nenne ich z. B. die vorliegende neue Sauerstoffverbindung des Quecksilbers Mercuriperoxydat[6]), so sind in dieser Bezeichnung alle wesentlichen Eigenschaften derselben angegeben. Diese Bezeichnung würde sagen, daß das Quecksilber hier zweiwertig[7]) ist, mit zwei O-Atomen verbunden ist und daß die letzteren als Wasserstoffperoxyd infolge von Hydrolyse oder der Einwirkung stärkerer Säuren abgespalten werden können. Dieses sagt in anderer Form, daß die Bildung und Hydrolyse, sowie die Zersetzung durch Säuren nach den Gleichungen

$$HgO + H_2O_2 \rightleftarrows HgO_2 + H_2O$$

und

$$HgO_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows HgSO_4 + H_2O_2$$

---

[1]) Schönbein, a. a. O.

[2]) Engler u. Weissberg, a. a. O.

[3]) M. Traube, a. a. O.

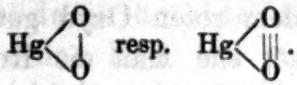
[4]) Manchot, a. a. O.

[5]) Bredig, Z. f. Elektroch. VII, S. 622, Calvert, Z. f. ph. Ch. 38, 513 (1901).

[6]) Das Merkuroperoxydat muß später berücksichtigt werden.

[7]) Die Bezeichnungen Superoxyd und Peroxyd führen wiederholt zur falschen Vorstellung, daß dem höheren Sauerstoffgehalt auch eine höhere Wertigkeitsstufe des Metalles entsprechen muß.

erfolgen sollen, oder daß die Konstitutionsformel



wäre.

Die Richtigkeit der ersten Gleichung von links nach rechts ist durch die quantitativen Synthesen nebst der Feststellung der Formel des sich bildenden Körpers als HgO_2 erwiesen, von rechts nach links durch die mehr qualitativen Versuche, in welchen gezeigt wurde, daß der Körper durch Wasser so lange H_2O_2 abgespaltet, bis reines HgO nachgeblieben ist.

Die fast quantitativ nach dem Schema der zweiten Gleichung erfolgende Zersetzung durch H_2SO_4 ist besonders durch die erste Analyse nach von Bijlert nachgewiesen, in der die verschwindend geringe freie Sauerstoffentwicklung unbedenklich einer sekundären Reaktion zugeschrieben werden kann.

8. Darstellungsversuche des HgO_2 mit anderem Ausgangsmaterial.[1])

Versuche mit gelbem Oxyd.

Nach den positiven Ergebnissen der Synthesen aus rotem Quecksilberoxyd erschien es wünschenswert, näher zuzusehen, ob das gelbe Oxyd, dessen momentane Zersetzung mit H_2O_2 wir schon kennen gelernt haben, nicht doch dieselben Resultate geben kann, oder zu ermitteln, worin das abweichende Verhalten desselben begründet ist.

Es lag nahe zu vermuten, daß die reduzierende Wirkung des H_2O_2 beim gelben Oxyd durch anhaftendes Alkali hervorgerufen wird, und daß durch Zusatz von Spuren von HNO_3 das Alkali neutralisiert oder die im roten Oxyd vorhandene HNO_3 ersetzt werden kann.

Die Versuche scheinen diese Annahme zu bestätigen, indem bei bestimmten Säuremengen, die Zersetzung verhindert und ein dem Peroxydat ähnlich aussehendes Produkt gewonnen werden konnte.

Bei zu viel Säure tritt mit H_2O_2 gar keine Reaktion ein;

---

[1]) G. Pellini (Chem. Centralbl., Nov. 1907 (II, 1683) oder Atti R. Accad. d. Lincei, Roma [5] 16, II, 408) hat inzwischen das HgO_2 aus $HgCl_2$ und H_2O_2 in alkoholischer Lösung erhalten.

je weniger Säure zugesetzt wird, desto dunkler, rötlicher und ähnlicher dem aus dem roten Oxyd gewonnenen HgO_2 wird das Reaktionsprodukt; ehe man die Reaktion jedoch in der gewünschten Weise erreicht hat, genügt die Säuremenge nicht mehr, die Zersetzung zu verhindern.

Einer von den Versuchen sei hier angeführt:

In 6 Reagensgläser brachte ich je 1 g gelbes Oxyd, 2 ccm 30prozent. H_2O_2 aq. und 1 ccm von einer 30 prozent. H_2O_2-Lösung, die verschieden stark angesäuert war. Letzteres geschah dadurch, daß ich eine 30prozent. H_2O_2-Lösung mit basischem Merkurinitrat sättigte und diese Lösung mit 30 prozent. H_2O_2-Lösung in verschiedener Weise verdünnte. Auf die gesättigte Lösung sind die folgenden Angaben bezogen. Die Temperatur ist 0°.

Glas	Zusammensetzung der Lösung	Vorgang
1.	2 ccm 30proz. H_2O_2 aq. + 1 ccm saure Lös.	Nach 24 St.: fahlbraun.
2.	„ „ „ „ + 0,5 „ „ „	„ 24 „ etwas rötlicher.
3.	„ „ „ „ + 0,16 „ „ „	„ 24 „ rostfarben.
4.	„ „ „ „ + 0,10 „ „ „	„ 24 „ kastanienbraun.
5.	„ „ „ „ + 0,08 „ „ „	„ 24 „ zersetzt.
6.	„ „ „ „ + 0,016 „ „ „	„ 3 „ zersetzt.

Daß die Darstellung des reinen Merkuriperoxydates hier nicht gelungen ist, kann daran liegen, daß die Oxydteilchen ev. Alkali okkludiert enthalten. Diese werden erst bei dem Umsatz des Oxyds in HgO_2 frei und bewirken den Eintritt der Zersetzung. Wollte man aber von vornherein so viel Säure zusetzen, als dem okkludierten Alkali entspricht, so würde man anfangs durch den Überschuß an Säure gar keinen Umsatz erhalten. Ist diese Annahme richtig, so müßte sukzessiver Säurezusatz zum Ziel führen, doch würde dieses praktisch schwer quantitativ richtig durchzuführen sein.[1])

Synthesen mit rotem HgO von Kahlbaum.

Das rote Oxyd von Merck hatte einen bequemen Weg gegeben, das HgO_2 darzustellen, dagegen zeigte, als ich auf

[1]) Eine genauere Durchsicht der Thénardschen Mitteilung (Mém. de l'Acad. des Sciences, Paris III, 1818) ergibt, daß er das Merkuriperoxyd vermutlich schon in Händen gehabt hat. Thénard erhielt nämlich (daselbst S. 416) aus Quecksilber und wenig H_2SO_4 enthaltender H_2O_2-Lösung einen roten Körper „peut-être un sous-sulfate", und nach S. 437 gab Wasserstoffperoxyd mit gelbem HgO ein Aufbrausen, nachdem das gelbe Oxyd sich in einen roten Körper verwandelt hat.

den Rat von Herrn Prof. Bredig auch ein Präparat von Kahlbaum probierte, dasselbe eine fast ebenso schnelle Zersetzung wie gelbes HgO und war zur direkten Verwendung jedenfalls nicht brauchbar. Meine Vermutung, daß ein Fehlen der beim Merckschen Präparat nachgewiesenen Spuren von HNO_3 beim vorliegenden Präparat die Zersetzung begünstigt, bestätigte sich nicht, da die Diphenylamin-Reaktion entschieden mehr HNO_3 anzeigte, als beim Merckschen Präparat. Es blieb die Vermutung übrig, daß das Oxyd Alkali enthalte, da die freie HNO_3 oft durch Auswaschen mit Alkali entfernt wird. Wie dem auch sei, die Versuche zeigten, daß sich durch geringen Zusatz von HNO_3 tatsächlich das gewünschte Resultat erzielen ließ. Ich habe mich mit den Versuchen nicht länger aufgehalten, nachdem es mir zweimal geglückt war, durch Zusatz einer geringen Menge HNO_3 zu erzielen, daß bei 0° mit H_2O_2 ein Produkt entstand, das von dem aus dem Merckschen Oxyd gewonnenen kaum zu unterscheiden war und mehrere Tage lang unzersetzt blieb. Die Schwierigkeit dieser Versuche liegt stets darin, daß zu wenig Säure die Zersetzung nicht verhindert und eine Spur zu viel eine schmutzigbraune Farbe des Produktes bewirkt.

Ich möchte noch erwähnen, daß das Kahlbaumsche Präparat mit Phenolphthaleïn keine Alkali-Reaktion gab, und daß sein Verhalten dem H_2O_2 gegenüber nicht im geringsten verändert war, nachdem ich das Präparat erst mit sehr verdünnter HNO_3 24 Stunden lang digeriert und dann mit Wasser sehr gründlich ausgewaschen hatte.

Versuche mit selbst hergestelltem rotem Oxyd.

Ich stellte mir aus sorgfältig gereinigtem Quecksilber und Salpetersäure Quecksilbernitrat her und hieraus durch Ausglühen das rote Oxyd. Zu meiner Verwunderung erwies sich das Präparat, bei dem ich als Verunreinigung allenfalls zu viel HNO_3 vermutete, als das alleruntauglichste, indem es mit H_2O_2 ebenso schnell Zersetzung gab wie gelbes Oxyd. Auch hier ließe sich der Übelstand durch Zusatz von HNO_3 wahrscheinlich beseitigen, doch habe ich mich damit nicht befaßt.[1])

[1]) Es ist nicht unmöglich, daß Alkali durch Glühen in einer Porzellanschale, wie ich es getan habe, in das Präparat gelangt ist.

Darstellungsversuche des HgO_2 aus Quecksilberacetat.

Man konnte hoffen, das Peroxydat durch doppelte Umsetzung durch Zusatz von H_2O_2 zu einer Quecksilberacetatlösung zu erhalten, wie dieses bei dem Kupfersalz[1]) möglich ist. Tatsächlich erhält man keinen Niederschlag und die Versuche blieben resultatlos.

Darstellung aus basischem Nitrat.

Es ließ sich aus dem Salz einer so starken Säure wie HNO_3 ein Umsatz in Peroxydat durch H_2O_2 im allgemeinen nicht erwarten und auch nicht erhalten. Dieses gelang aber entsprechend dem Massengesetze trotzdem, wenn man zu sehr kleinen Mengen, etwa $^1/_{10}$ g, einen reichlichen Überschuß (ca. 10 ccm) von 30 prozent. H_2O_2 zufügte. Es erfolgte bald die Umsetzung in einen dunkelroten Körper, der in dem H_2O_2 sehr lange haltbar erschien.

9. Bildungs- und Existenzgebiet des Merkuriperoxydates.

Die Synthese und die Isolierung des HgO_2 ist, wie unsere Versuche zur Genüge gezeigt haben, an sehr enge Bedingungen gebunden, so daß der Erfolg sogar von der Probe des verwandten Oxyds abhängt. — Wir sahen, daß das Wasserstoffperoxyd in dem Quecksilbersalz als sehr schwache Säure funktioniert und daher Wasser oder verdünnte Säuren das Salz spalten oder seine Bildung verhindern können. Ein störender Faktor ist hier also Säure.

Von einer anderen Seite, durch Alkali, wird aber die Existenz des Körpers gleichfalls bedroht, weil das Wasserstoffperoxyd nicht nur eine schwache Säure, sondern auch ein Reduktionsmittel ist und zwar hier umso stärker, je weniger sauer oder je alkalischer die Lösung ist. Es ist möglich, daß die

---

[1]) Vgl. Krüss, Ber. 17, 1884, Moser, Z. f. anorg. Ch. 54, 125 (1907), der das „Kupfersuperoxyd" neuerdings näher untersucht hat, wobei sich interessante Ähnlichkeiten und Abweichungen vom Verhalten des Merkuriperoxydates zeigen, und Erich Müller daselbst S. 417.

alkalische Reaktion des HgO selbst schon genügt, um die Reduktion durch H_2O_2 hervorzurufen; jedenfalls scheint die Erfahrung zu lehren, daß die beiden Schranken für die Existenz des Merkuriperoxydats von der sauren und alkalischen Seite sich fast berühren und es könnte in anderen Fällen als bei der Quecksilberverbindung ebensogut vorkommen, daß die beiden Grenzen der Existenz übereinandergreifen und daher das Gewinnen eines Peroxydats theoretisch unmöglich wird. Letzteres ist vielleicht beim Blei der Fall, von dem ich mich bisher vergeblich bemüht habe ein Plumbiperoxydat, das Isomere zum Superoxyd zu isolieren.[1])

Die Versuche, die Ursache zum spontanen Eintritt der Zersetzung, des „Sturmes" zu ermitteln, lassen verschiedene Erklärungsmöglichkeiten zu. Da ich jedoch bisher keine Stichproben für dieselben habe ausführen, auch nicht der Anregung Herrn Prof. van't Hoffs[2]) in bezug auf Keimwirkung habe folgen können, so muß ich diese Fragen, ebenso wie die nicht uninteressante Frage, was die entstehenden graubraunen Zersetzungsprodukte seien, noch offen lassen.

10. Einwirkung von Ozon auf Quecksilber und Quecksilberoxyd.

Während man durch Einwirkung von Ozon leicht Superoxyde derjenigen Metalle erhalten kann, welche Superoxyde bilden können, ist die Entstehung eines Wasserstoffperoxydsalzes durch Ozon wenig wahrscheinlich. Es war deshalb zu erwarten, daß ich durch Ozon nicht zu dem gefundenen HgO_2 kommen konnte. Dieses bestätigt der Versuch, indem rotes HgO, das ich in Wasser suspendiert hatte, durch Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff während dreier Stunden ganz unverändert blieb.

Ebensowenig konnte ich zu Produkten gelangen, wie die durch H_2O_2 erhaltenen, als ich den ozonisierten Sauerstoff

---

[1]) Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß der schnell verschwindende braune Niederschlag, der auf Zusatz von H_2O_2 zu einer Bleiacetatlösung entsteht, die gesuchte Verbindung ist. Eine befriedigende Isolierung gelang mir trotz der Kühlung mit fester CO_2 und Äther nicht.

[2]) Z. f. Elektrochemie 12, 587 (1906).

durch metallisches Quecksilber leitete. Es zeigte sich dabei aber die interessante Erscheinung, daß das Quecksilber dickflüssig wurde und zuletzt äußerlich an Zinnamalgam erinnerte.[1])

11. Reaktionen zwischen Quecksilberoxydul und H_2O_2.

Dem ursprünglichen Arbeitsplane folgend, mußte ich jetzt noch das Verhalten von Quecksilberoxydul gegen H_2O_2 prüfen.

Das Oxydul stellte ich mir aus reinstem Merckschen Merkuronitrat durch Fällen mit Natronlauge und schnelles gründliches Auswaschen mit Wasser her. Das Präparat reagierte mit H_2O_2 mit explosionsartiger Heftigkeit. Um die Spuren von eventuell anhaftendem Alkali zu entfernen, wusch ich das Präparat noch sorgfältig mit einer sauren Lösung von Merkuronitrat und dann wieder mit Wasser aus. Die Heftigkeit der Zersetzung mit Wasserstoffperoxyd blieb unverändert. Um das Verhalten in saurer Lösung zu prüfen, suspendierte ich das Quecksilberoxydul in verdünnter HNO_3, so daß Lackmuspapier von der Lösung rot gefärbt wurde. Gab ich jetzt H_2O_2 dazu, so erfolgte gerade wie früher die heftige Zersetzung. Diese ist entschieden keine nur katalytische Wirkung auf das H_2O_2, sondern mit einer Zersetzung des Oxyduls verbunden, denn bei mehrfacher Erneuerung der H_2O_2-Lösung hört die Wirkung auf und das schwarze Produkt beginnt eine dunkelrote Färbung anzunehmen, d. h. es bildet sich schließlich wieder das Merkuriperoxydat. Bei den mich hier interessierenden H_2O_2-Konzentrationen um 10% und 30% erscheint mir jedenfalls die Bildung und Existenz von Quecksilberoxydul als ausgeschlossen.

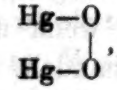
12. Woraus besteht die Haut bei der pulsierenden Katalyse?

Wir sahen, daß aus dem Quecksilber des Quecksilberoxydes und Wasserstoffperoxyd eine schwer lösliche Verbindung

[1]) Vergl. Luther, Z. f. Elektroch. 1906, S. 588; Gmelin-Kraut, Handbuch; C. Manchot, Ber. 40, 2897 (1907).

entsteht und es lag daher nahe, zu vermuten, daß das gefundene rotbraune Merkuriperoxydat die Hautsubstanz bei der pulsierenden Katalyse ist.

Eine derartige Annahme muß ich jedoch verwerfen und an ihre Stelle die Vermutung setzen, daß die Haut ein Merkurosalz des Wasserstoffperoxyds, also ein Merkuroperoxydat ist. Dieses hätte im einfachsten Fall die Konstitutionsformel



doch könnte ebensogut ein Derivat vorliegen in Gestalt eines sauren Salzes, Hydrates oder einer anderen vom einwertigen Quecksilber und Wasserstoffperoxyd abzuleitenden Verbindung.

Die Gründe für diese Hypothese sind folgende:

1. Überall, wo Säuren mit Quecksilber Salze in fester Form bilden, erhält man in Gegenwart von metallischem Quecksilber zuerst die Merkurosalze und erst bei Behandlung mit überschüssiger Säure und Oxydationsmitteln aus den Merkurosalzen die Merkurisalze. Dieses ist sehr verständlich, nachdem Ogg[1]) nachgewiesen hat, daß Quecksilbersalzlösungen mit metallischem Quecksilber im Gleichgewicht sind, wenn die Konzentration an $Hg^{\cdot}$- (oder $Hg_2^{\cdot\cdot}$)-Ion ca. 223 mal größer ist, als die des $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions, und wenn man gleichzeitig bedenkt, daß, soviel ich weiß, viele der bekannten Merkurosalze in Wasser viel schwerer löslich sind, als die entsprechenden Merkurisalze.

Wir haben durch die Isolierung und Untersuchung des HgO_2 nachgewiesen, daß auch Wasserstoffperoxyd den Quecksilberionen gegenüber als Säure funktioniert, und auch hier läßt sich also erwarten, daß die in unmittelbarer Berührung mit dem Quecksilber sich bildende Haut eine Merkuroverbindung ist.

2. Daß durch das H_2O_2 eine Verschiebung der $Hg_2^{\cdot\cdot}$- und $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen zu gunsten einer $Hg^{\cdot\cdot}$-Verbindung stattfinden könnte, läßt sich theoretisch nicht be-

[1]) Z. f. phys. Ch. 27, 301 (1898).

gründen (eher das Umgekehrte). Experimentell wird diese Behauptung dadurch unterstützt, daß Zusatz von NaOH zu einer angesäuerten, mit Quecksilber in Berührung stehenden H_2O_2-Lösung eine momentane schwarze Fällung gibt.[1])

3. Wir haben bei den Versuchen, die Hautsubstanz zu isolieren, eine Erscheinung beobachtet, die ganz ähnlich zu verlaufen scheint, wie die Bildung von Merkuronitrat und dessen Übergang in Merkurinitrat, wenn man Quecksilber mit überschüssiger Salpetersäure behandelt. Mit H_2O_2 bildete sich erst die sehr unbeständige Hautsubstanz, die in größeren Mengen schwarz erschien und erst bei ca. 2 stündiger Behandlung mit sehr viel H_2O_2 in rotes Merkuriperoxydat überging.

4. Während das Merkuriperoxydat dunkelrot ist, ist die Hautsubstanz in sehr dünnen Schichten gelb, in dickeren dunkelbraun bis schwarz. Auch dieser Unterschied in der Farbe spricht dafür, daß die Hautsubstanz kein Merkuriperoxydat ist.

5. Sowohl an der pulsierenden Reaktion, als auch bei den Isolierungsversuchen der Hautsubstanz sahen wir, daß diese in Wasser oder in H_2O_2-Lösung außerordentlich leicht zu reinem metallischem Quecksilber reduziert wird. Diese Reduktion zu metallischem Quecksilber hört auf, wenn die Hautsubstanz die rote Färbung des HgO_2 angenommen hat, und ist mit dem HgO_2 ebenso wie mit Quecksilberoxyd nur durch Zusatz von NaOH zu vollführen, während bei der Hautsubstanz hierzu sehr wenig Natriumacetat genügt, falls diese Reduktion nicht, wie es nur allzuleicht der Fall ist, von selbst erfolgt. Wie Luthers[2]) Untersuchungen gezeigt haben, ist das $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ion ein stärkeres Oxydationsmittel als das $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion, d. h. das $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ion wird leichter zu metallischem Quecksilber reduziert als $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion zu $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ion oder Metall. Hieraus und aus dem Vergleich des Verhaltens der Hautsubstanz mit dem Verhalten des Merkuriperoxydats folgt gleichfalls, daß die Hautsubstanz wahrscheinlich eine Merkuroverbindung ist.

---

[1]) A. v. Antropoff a. a. O.
[2]) Z. f. ph. Ch. 36, 401.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Hautsubstanz ebenso unwahrscheinlich das HgO_2 wie HgO ist. — Die Haut kann aber auch kein gewöhnliches Quecksilberoxydul Hg_2O sein, da dieses in H_2O_2-Lösungen, in denen die Haut vollständig stabil erscheint, momentan fast explosionsartige Reaktionen hervorruft.

Als einzige, sehr wahrscheinliche Annahme bleibt uns übrig, die Hautsubstanz für eine Quecksilberoxydulverbindung des Wasserstoffperoxyds, also wahrscheinlich ein Merkuroperoxydat zu halten.

Das Zwischenprodukt der Peroxydtheorie ist demnach hier und in jeder metallischen H_2O_2-Katalyse wahrscheinlich eine Metalloxydulverbindung des Wasserstoffperoxyds.[1])

Zusammenfassung.

1. Versuche, die Hautsubstanz der pulsierenden Reaktion zu isolieren, führten zur Darstellung eines schwarzen Körpers, der nach theoretischen Erwägungen wahrscheinlich ein Merkurosalz des Wasserstoffperoxyds ist.

2. Durch längere Behandlung der Hautsubstanz oder besser von rotem Quecksilberoxyd mit H_2O_2 wurde eine bisher unbekannte, explosive rotbraune Sauerstoffverbindung des Quecksilbers dargestellt.

3. Für diese Verbindung wurde die Zusammensetzung HgO_2 festgestellt.

4. Die leichte Hydrolyse zu HgO und H_2O_2 zeigt, daß diese Verbindung ein Wasserstoffperoxydsalz des zweiwertigen Quecksilbers ist.

5. Für Salze des Wasserstoffperoxyds wurde der Name Peroxydate vorgeschlagen. Danach ist das HgO_2 das Mer-

---

[1]) Näheres über den Mechanismus der Hautbildung und Auflösung bei der pulsierenden Katalyse findet sich in meiner zitierten Abhandlung in der Zeitschr. f. physik. Chem. 1908.

kuriperoxydat und die Hautsubstanz hypothetisch das Merkuroperoxydat.

6. Durch Ozon ließ sich das HgO_2 aus HgO oder Hg nicht gewinnen.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung während derselben sage ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. G. Bredig, meinen aufrichtigsten Dank.

Heidelberg, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

Über die Rhapontikwurzel und die österreichische Rhabarber;

von

O. Hesse.

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich gezeigt, daß die Untersuchungen der Rhapontikwurzel und der österreichischen Rhabarber die gleichen Resultate gaben, und daß diese Drogen von ein und derselben Pflanzenart, von *Rheum Rhaponticum L.* gewonnen werden, welche namentlich in Mähren gebaut wird. Davon werden, wie mir von zuverlässiger Seite berichtet wird, die Rhizome und stärkeren Wurzeln als *Radix Rhei austriaci*, die dünneren Wurzeln aber als *Radix Rhei Rhapontici* in den Handel gebracht. Die gleiche Pflanze wurde früher und wird noch jetzt in England und Frankreich angebaut und so erklärt sich, daß die betreffenden Rhabarbersorten, welche in diesen Ländern gewonnen werden, nämlich die *Radix Rhei anglici*[2]) und *Radix Rhei gallici*[3]), den gleichen für die Rhapontikwurzel vorerst als charakteristisch zu bezeichnenden Bestandteil, das Rhapontin, enthalten. Zwar habe ich für die englische Rhabarber in der obengenannten Mitteilung das *Rheum palmatum* als Mutterpflanze angeführt, als welche sie Hayard[4]) bezeichnete, welcher die Kultur des fraglichen Rheums 1777 in England einführte, allein Bigg, Rye und Pareira haben, was mir leider entgangen war, 1846 gezeigt, daß jenes Rheum nicht *Rh. palmatum* sei, sondern *Rh. Rhaponticum L.* Seit 1873 wird aber in England auch das *Rheum officinale* Baillon kultiviert, so daß neben der obengenannten Rhabarber noch die Wurzel von dieser Rheumspecies als *Radix Rhei anglici* in den Handel gelangt, die, wie Tschirch und Edner[3]) nach-

[1]) Ann. Chem. 309, 44.
[2]) Daselbst 309, 48.
[3]) Arch. Pharm. 245, 145.
[4]) Wiggers, Pharmakognosie 1864, S. 240.

gewiesen haben und was ich bestätigen kann, kein Rhapontin enthält.

Die erste Untersuchung der Rhapontikwurzel, welche ein greifbares Resultat lieferte, wurde von Hornemann[1]) ausgeführt. Hornemann gelang es, aus dieser Wurzel eine kristallisierbare Substanz darzustellen, welche er durch Umkristallisieren derselben aus Alkohol zu reinigen suchte; er nannte dieselbe Rhaponticin und fand sie zu 1,04 % in der Rhapontik. Dagegen erhielt er diese Substanz nicht aus englischer Rhabarber[2]), obgleich dieselbe, was ihm unbekannt war, von der gleichen Pflanze gewonnen wurde wie die Rhapontikwurzel.

Weppen[3]), welcher Hornemanns Untersuchung an der Rhapontikwurzel wiederholte, konnte sich von der Eigentümlichkeit des Rhaponticins nicht überzeugen und erklärte es für harzhaltige Chrysophansäure. Dagegen treten Tschirch und Christofoletti[4]) für die Eigentümlichkeit des Hornemannschen Rhaponticins ein und erklären Weppens Angabe für irrtümlich. Als Hornemann diese Droge untersuchte (1822), war freilich die Chrysophansäure noch nicht bekannt und so ist schlechterdings nicht einzusehen, wo die Chrysophansäure, wovon diese Droge über 1 % enthält, bei fraglicher Untersuchung hingekommen sein soll. In der Tat, wird diese Droge nach der Vorschrift von Hornemann untersucht, so erhält man ein Präparat, das im wesentlichen aus Chrysophansäure besteht und welches mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine rotbraune Färbung zeigt, während das Rhaponticin von Tschirch und Christofoletti mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung zeigen soll. Wird das Präparat aus mäßig starkem Alkohol umkristallisiert, und das scheint Weppen getan zu haben, dann enthält es Harz, wird dagegen 93 prozent. Alkohol angewandt, so wird es nun harzfrei erhalten. In dem einen wie dem andern Fall enthält es aber etwas Rhapontin, welches mittels verdünnter Kalkmilch daraus gewonnen werden kann. Anspruch auf Individualität kann also das nach Hornemanns Vorschrift dargestellte Rhaponticin nicht machen.

---

[1]) Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 1822, S. 252.
[2]) Wiggers, Pharmakognosie 1864, S. 240.
[3]) Handwörterbuch d. Chemie 6, 827.
[4]) Arch. Pharm. 243, 443.

Bei meiner Untersuchung der Rhapontikwurzel erhielt ich nun eine kristallisierte Substanz, welche mit Bezug auf Weppens Angabe ich als neu ansprechen mußte und sie, um sie von Hornemanns Rhaponticin zu unterscheiden, Rhapontin nannte. Da diese Substanz vor mir von niemand beschrieben worden ist, so betrachte ich mich als Entdecker des Rhapontins und weise die Behauptung von Tschirch und Christofoletti, ich hätte das Rhaponticin zum zweiten Male entdeckt, hiermit als unzutreffend zurück. Nach mir hat Gilson[1]) diese Droge untersucht, ohne jedoch meine Untersuchung zu kennen — wenigstens erwähnt er dieselbe nicht — und daraus das Ponticin dargestellt, das nach Tschirch und Christofoletti ebenfalls identisch mit dem Rhaponticin von Hornemann sei und das nun nach der Ansicht jener Chemiker zum dritten Male entdeckt wäre. Tschirch und Christofoletti haben dann diese Wurzel von neuem untersucht und daraus eine kristallisierte Substanz erhalten, welche sie mit dem Rhaponticin von Hornemann für identisch erklären. Diese beiden Chemiker fanden in der käuflichen Rhapontikwurzel außer methoxylhaltiger Chrysophansäure, die ich schon früher in dieser Droge nachgewiesen hatte, noch Tetrahydromethoxydioxymethylanthrachinon, $C_{16}H_{16}O_5$, und bei der Hydrolyse glykosidischer aber nicht näher bekannter Bestandteile dieser Wurzel Tetradioxydimethylanthrachinon, $C_{16}H_{16}O_4$, von denen jetzt Tschirch und Edner ersteren Körper Chrysopontin, letzteren Chrysorhapontin nennen.

Da Gilson fand, daß sein Ponticin sich durch Hydrolyse glatt in Glykose und Pontigenin spalten lasse, während ein Versuch, den ich früher mit dem Rhapontin in dieser Richtung unternahm, ein unbestimmtes Resultat ergab, so habe ich sogleich nach dem Erscheinen der Mitteilung von Gilson die Untersuchung dieser Droge aufgenommen, um Aufklärung über diese Differenz zu erhalten. Dabei kam in Untersuchung je 1 kg von *Radix Rhei Rhapontici* 1904 und *Radix Rhei austriaci* 1905, 1906 und 1907, im letzteren Falle zweimal, im Sommer und im Herbst. Mit dieser Untersuchung wurde zugleich den verschiedenen betreffenden Ernten Rechnung getragen, jedoch

[1]) Bull. de l'Acad. roy. de med. de Belgique 1903, S. 106.

immer das gleiche Resultat erhalten. Das betreffende Material wurde fein gepulvert und am Rückflußkühler erst mit Äther, dann mit Aceton extrahiert. Der bei der Acetonextraktion verbleibende Räckstand wurde nicht weiter untersucht.

Die Extraktion mit Äther

dauerte mit geringer Unterbrechung behufs des Umpackens des Materials etwa 45 Stunden. In der letzten ungefähr 15 Stunden dauernden Extraktionsperiode wurde von Rhapontin kaum etwas gewonnen. Die Ätherlösung wurde sodann von der halbkristallinischen Abscheidung getrennt und bei Anwendung von 100 g Wurzel auf 100 ccm abdestilliert. Die sich beim Erkalten dieser Lösung abscheidende geringe Masse wurde in der gleichen Weise wie die obengenannte Abscheidung behandelt, nämlich mit wenig 90 prozent. Alkohol erwärmt und diese Lösung wieder erkalten gelassen. Dabei schied sich die geringe Menge Rhapontin, welche sich in dem heißen Alkohol gelöst hatte, fast vollständig wieder ab, die zusammen mit dem ungelöst gebliebenen Rhapontin abfiltriert wurde (A). Die hierbei erhaltene alkoholische Mutterlauge gab mit wenig Eisenchlorid eine tintenartige schwarze Färbung und dann einen schwarzen Niederschlag, mit Barythydrat einen sich rasch schwarz färbenden Niederschlag, mit Kalilauge eine rotbraune, bald aber dunkelbraun werdende Färbung. Von einer näheren Untersuchung dieser Lösung, welche verhältnismäßig wenig Substanz enthielt, wurde abgesehen.

Was dann die obengenannte Ätherlösung betrifft, so wurde dieselbe durch Destillation vom Äther befreit, wobei ein halbkristallinischer braunroter Rückstand blieb, der in der geringsten Menge kochenden Alkohols gelöst wurde. Beim Erkalten erstarrte dann diese Lösung breiig. Die Mutterlauge von dem Abgeschiedenen (B) wurde abgesaugt und in einem flachen Gefäße, das mit einer Glasplatte lose zugedeckt war, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis der Alkohol daraus verdunstet war. Der so erhaltene dunkelbraune Rückstand ließ im durchfallenden Lichte deutlich helle Kristalle (C) erkennen, welche durch vorsichtiges Auftropfen von Alkohol von braunen amorphen Partien, die sich lösten, getrennt wurden. Die hierbei erhaltene zähe Lösung wurde, um sie flüssiger zu

machen, mit Alkohol vermischt und nunmehr tropfenweise in kaltes Wasser eingetragen, wobei eine harzige Abscheidung erfolgte. Jedoch war die über dieser Abscheidung stehende Lösung sehr trüb, welche sich erst nach mehrtägigem Stehen erheblich aufhellte. Die alsdann nun schwachtrübe Lösung wurde von dem Harz abgegossen, bei 50° auf ein geringes Volumen eingedunstet, währenddem sich noch etwas Harz abschied, von welchem die Lösung leicht durch Filtration getrennt werden konnte. Diese Lösung wurde sodann mit Kochsalz gesättigt, wobei sich abermals eine harzige Abscheidung bildete, und ohne diese abzufiltrieren, mit Äther geschüttelt. Der Äther hinterließ dann bei seiner Destillation einen bräunlichen, bald kristallisierenden Rückstand (D).

Die Extraktion durch Aceton.

Bei dieser Extraktion wurde alsbald eine gelblichweiße Kristallisation erhalten (E). Mit der davon getrennten Acetonlösung wurde die Extraktion fortgesetzt, welche nach 4—5 Stunden eingestellt werden konnte, da sich die weitere Extraktion nicht mehr lohnte. Im ganzen dauerte die Extraktion gegen 6 Stunden. Die acetonische Lösung wurde erkalten gelassen, wobei sich eine gelatinöse Substanz (F) in ziemlicher Menge abschied. Die hiervon getrennte Lösung wurde durch Destillation von Aceton befreit und der erhaltene dunkelbraune Rückstand stehen gelassen, bis derselbe durchaus kristallinisch erstarrt war. Durch allmähliches Zufügen von Aceton wurde dieser Rückstand in einen Brei von Kristallen (G) verwandelt, aus welchem die Mutterlauge als ein schwarzbrauner Syrup scharf abgepreßt wurde, welcher nach dem Verdünnen mit etwas Aceton auf Zusatz von viel Wasser ein dunkelbraunes Harz (H) und die Mutterlauge (I) lieferte.

Rhapontin.

Diese Substanz lag in Rohform in den Fraktionen A, E und G vor. Die Darstellung des Rhapontins aus der Fraktion A wurde anfänglich nach dem früher angegebenen Verfahren bewerkstelligt, dann aber in der Art, daß diese Fraktion wiederholt mit Benzol gekocht wurde, wobei das Rhapontin ungelöst

blieb, die vorhandene Chrysophansäure aber in Lösung ging. Das Rhapontin wurde sodann in der Kälte mit Wasser und überschüssigem Kalkhydrat behandelt und die klar filtrierte Lösung mit Essigsäure übersättigt, worauf sich alsbald das Rhapontin abschied. Dasselbe wurde dann durch wiederholtes Umkristallisieren aus mäßig verdünnter heißer Essigsäure rein erhalten.

Dasselbe geschah mit der Fraktion E. Wurde diese Fraktion wiederholt aus 60 prozent. Aceton umkristallisiert, wie Gilson getan hat, so resultierte ein Präparat, das mit Gilsons Ponticin vollkommen übereinstimmte, jedoch nach der Behandlung mit Kalkhydrat genügend reines Rhapontin lieferte.

Wird bei der Extraktion mit Aceton die gleich zu Anfang erhaltene kristallinische Abscheidung E nicht alsbald entfernt, so löst sich dieselbe bei der fortdauernden Extraktion mehr oder weniger auf, was dadurch bedingt ist, daß das Aceton aus der Droge Wasser aufnimmt. Es empfiehlt sich daher, diese Droge vor der Extraktion mit Aceton möglichst zu trocknen. Übrigens wurde eine Trennung von E und G behufs ihrer weiteren Reinigung in meinen seit 1905 ausgeführten Versuchen nicht mehr vorgenommen, sondern beide zusammen aus mäßig verdünnter Essigsäure umkristallisiert, dann die so erhaltene Kristallmasse mit Wasser und überschüssigem Kalkhydrat vermischt, nach 24 stündigem Stehen der Masse die Lösung davon abgetrennt und das Rhapontin daraus durch Essigsäure ausgefällt. Durch wiederholte Kristallisation aus mäßig verdünnter Essigsäure und unter Beifügen von Tierkohle wurde es bald in farblosen Kristallen erhalten.

Das Rhapontin wird nun in allen diesen Fällen recht rein erhalten, jedoch nicht absolut rein. Um absolut reines Rhapontin zu gewinnen, wird dasselke in sein Hexaacetylderivat (s. u.) verwandelt, dieses in äthylalkoholischer Lösung durch Kaliumhydroxyd verseift, die Lösung sodann mit Essigsäure übersättigt und bei gelinder Wärme verdunstet. Es scheidet sich dabei das Rhapontin in farblosen Nadeln ab, das durch nochmaliges Umkristallisieren aus mäßig verdünnter Essigsäure nun vollkommen rein erhalten wird.

Für das Rhapontin hatte ich früher bei der Elementaranalyse Werte erhalten, welche teils zur Formel $C_{21}H_{24}O_9$,

teils zur Formel $C_{22}H_{24}O_9$ stimmten. Aus Versehen wurde in meiner Abhandlung die Berechnung für die Formel $C_{21}H_{24}O_9$ nicht beigefügt, dagegen kam dieselbe bei der betreffenden Acetyl- und Bleiverbindung zur Anwendung. Diese Formel fand nun auch Gilson und wurde durch Tschirch und seinen Schülern bestätigt. Auch meine jetzige Untersuchung ergab nur zu der Formel $C_{21}H_{24}O_9$ stimmende Werte. Zur Analyse diente die bei 100° getrocknete Substanz.

I. 0,2335 g Substanz gaben 0,525 g CO_2 und 0,1215 g H_2O.
II. 0,233 g Substanz gaben 0,5135 g CO_2 und 0,1250 g H_2O.
III. 0,218 g Substanz gaben 0,4785 g CO_2 und 0,1115 g H_2O.
0,247 g Substanz gaben nach Zeisels Verfahren 0,1315 g AgJ.

	Berechnet für $C_{21}H_{24}O_9$:	Gefunden: jetzt			früher			
		I.	II.	III.				
C	59,97	60,15	60,10	59,86	60,14	60,30	60,96	61,13 %
H	5,76	5,82	6,00	5,72	5,94	5,86	5,79	5,77 „
OCH_3	7,38	—	—	7,04	—	—	—	— „ .

Es fanden

	Gilson:			Tschirch u. Christofoletti:					
C	59,99	60,01	59,96	60,27	60,22	60,15	60,22	59,94	59,97 %
H	5,83	5,92	5,93	5,82	5,67	5,73	5,79	5,75	5,69 „ .

	Tschirch u. Edner:	
C	60,05	60,23 %
H	5,81	5,64 „ .

Daß in meinen beiden letzten früheren Analysen, wozu ein besonders schön kristallisiertes Rhapontin diente, gegen ein Prozent mehr Kohlenstoff gefunden wurde, als die Formel $C_{21}H_{24}O_9$ verlangt, dürfte nach meinem Dafürhalten durch einen geringen Gehalt des Präparates an Isorhapontigenin (s. u.) bedingt gewesen sein.

Das Rhapontin kristallisiert in weißen Nadeln, welche aber in der Mutterlauge sehr leicht gelblich werden, trocken jedoch weiß bleiben. Dieselben beginnen gegen 215° sich zu bräunen und färben sich mit zunehmender Temperatur immer dunkler, bis sie bei 230° bis 336°, je nach dem raschen oder weniger raschen Erhitzen, unter Zersetzung zu einer dunklen Masse schmelzen. Seine wäßrige und alkoholische Lösung wird, wie ich früher schon anführte, durch Eisenchlorid nicht gefärbt;

das Gleiche gilt auch für seine acetonische Lösung. Die blaugrüne Färbung, welche Gilson sowohl wie Tschirch und Christofoletti an ihren Präparaten mit Eisenchlorid beobachteten, beruht daher auf einer Beimengung. In Benzol, Ligroin, Chloroform ist das Rhapontin unlöslich, schwer löslich in Äther, absolutem Alkohol und reinem Aceton, leicht löslich in verdünntem Alkohol und verdünntem Aceton, namentlich in der Wärme. Es ist linksdrehend, in einer Lösung von gleichen Volumteilen Wasser und Aceton zeigt es bei $c = 2$ und $t = 15^0$ $[\alpha]_D = -63{,}0^0$ (gefunden $-63{,}1^0$ und $-62{,}9^0$).

In verdünnter Kalilauge, Natronlauge, Barythydratlösung löst es sich farblos und bleiben auch diese Lösungen beim Kochen unter Luftabschluß farblos, färben sich aber allmählich schwach gelblich bis rötlich, wenn Luft zutritt. Mit überschüssigem Kalkhydrat und Wasser gibt es eine farblose Lösung, die auch beim Erhitzen an der Luft sich kaum färbt. Mit Magnesia und Wasser erhitzt, gibt es eine farblose basisch reagierende Lösung, aus welcher beim Erkalten ein Teil des gelösten Rhapontins auskristallisiert; der Rest läßt sich daraus durch Salz- oder Essigsäure fällen. Wird die basische klare Magnesialösung mit Kupfersulfatlösung vermischt, bis daß die Lösung neutral reagiert, so fällt eine Verbindung von Rhapontin mit Kupfer als apfelgrüner, kristallinischer Niederschlag aus, dem aber mehr oder weniger ungebundenes Rhapontin beigemischt ist. Eine Verbindung von Rhapontin mit Blei wurde schon früher erwähnt.

In Sodalösung und in Ammoniak löst sich das Rhapontin farblos und tritt auch keine namhafte Färbung dieser Lösungen ein, wenn dieselben an der Luft gekocht werden. In Natriumbicarbonatlösung ist es unlöslich.

Konzentrierte Salzsäure löst das Rhapontin zunächst farblos, bald wird aber diese Lösung gelblich und nimmt diese Färbung mit der Zeit an Intensität etwas zu; wird erwärmt, so färbt sich diese Lösung rasch gelb, zuletzt etwas in das Rötliche spielend und dann trübt sich dieselbe milchig. In Vanillinsalzsäure löst sich das Rhapontin bei gewöhnlicher Temperatur mit schwacher Rosafarbe, welche aber alsbald dunkler wird; beim Erwärmen färbt sich diese Lösung sehr rasch intensiv pfirsichblütfarbig und trübt sich milchig. Kon-

zentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) färbt die Kristalle des Rhapontins intensiv rot, welche dann mit orangefarbener Farbe in Lösung gehen; bei weniger konzentrierter Säure wird nur eine orangefarbene Lösung erhalten.

Tschirch und Christofoletti fanden den Gehalt der Rhapontik an Rhapontin zu 1,42 %, meine Versuche ergaben dagegen bei der Ätherextraktion 0,6 bis 1,1 % Rhapontin, wobei jedoch die Hauptmenge des Rhapontins ungelöst in der Droge blieb, welche derselben erst durch Aceton entzogen werden konnte. Eine direkte Bestimmung mit Aceton gab als Abscheidung 1,2 % und aus der Lösung 3,1 %, zusammen 4,3 % Rhapontin.

Acetylierung des Rhapontins.

Es wurde früher schon gezeigt, daß das Rhapontin bei dreistündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetyl gegen Wasserstoff eintauscht und wurde so eine Verbindung erhalten, welche beim Verdunsten ihrer Lösung als gelber durchscheinender Rückstand zurückblieb, der beim Zerreiben ein weißes, bei 102° schmelzendes Pulver gab, das mit Bezug auf seine prozentische Zusammensetzung und im Hinblick auf die betreffende Bleiverbindung als Tetraacetylrhapontin angesprochen wurde. Eine Bestimmung des Acetylgehaltes wurde damals leider unterlassen und bleibt es daher fraglich, ob diese Substanz wirklich ein vierfach acetyliertes Rhapontin war, oder vielleicht ein höher acetyliertes, da deren prozentischer Kohlen- und Wasserstoffgehalt fast gleich ist. Ein nochmals in dieser Art dargestelltes Präparat ergab zwar einen bei 100° liegenden Schmelzpunkt, der also dem der früheren Verbindung sehr nahe lag, allein es hatte einen Acetylgehalt von 36,94 %; $C_{21}H_{20}(CO.CH_3)_4O_9$ verlangt nur 29,2 %. In der Folge wurde nur zwei Stunden lang erhitzt, dann die Lösung auf einem größerem Uhrglase bei 50° an feuchter Luft verdunstet, der firnisartige Rückstand sodann in Eisessig gelöst und diese Lösung tropfenweise in kaltes Wasser eingetragen. Es entstand dabei ein flockiger Niederschlag, der nach mehreren Stunden dicht, kristallinisch wurde und nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen an der Luft ein weißes Pulver darstellte, das bei 95° schmolz, sich leicht in Äther, Chloroform, Alkohol

löste und in letzterer Lösung mit Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung zeigte. Diese Substanz wurde das eine Mal (Analyse I) aus Rhapontin dargestellt, welches aus der Fraktion A gewonnen war, während das andere Mal (Analyse II) dazu ein aus der Fraktion G gewonnenes Rhapontin diente. Es gaben

I. 0,407 g bei 100° getrocknete Verbindung 0,14189 g Acetyl.
II. 0,429 g „ „ „ „ 0,15241 g „
0,223 g „ „ „ „ 0,483 g CO_2 u. 0,1095 g H_2O.

Diese Verbindung ist somit **Pentaacetylrhapontin.**

	Berechnet für $C_{21}H_{19}(CO.CH_3)_5O_9$:	Gefunden: I.	II.
C	59,02	—	59,07 %
H	5,43	—	5,49 „
$5CO.CH_3$	34,13	34,85	34,72 „.

Diese Verbindung, welche unlöslich in Kalilauge oder Soda ist, läßt sich durch einen kleinen Überschuß von Kalilauge leicht verseifen. In Eisessig, in welchem sich diese Verbindung sehr leicht löst, wurde bei $c = 2$, $t = 15^0$ $[\alpha]_D = -11{,}6^0$ gefunden.

Hexaacetylrhapontin. Wird das Rhapontin bei Gegenwart von Natriumacetat acetyliert, so entsteht nicht, wie Tschirch und Christofoletti angaben, das Diacetylrhapontin, sondern das Hexaacetylrhapontin. In Anwendung kam auf gleiche Teile Rhapontin und frisch geschmolzenen Natriumacetat das doppelte Gewicht Essigsäureanhydrid und wurde das Gemisch auf 90° erhitzt. Die Reaktion vollzog sich überaus rasch. Nach dem Erkalten wurde Wasser hinzugesetzt und dadurch die Masse in ein gröbliches Pulver verwandelt, das nach genügendem Auswaschen mit kaltem Wasser und dann Trocknen an der Luft in heißem Alkohol gelöst wurde, aus welchem sich nach anfänglicher milchiger Trübung auf einer amorphen Abscheidung hübsche weiße Nadeln abbildeten. Fragliche amorphe Abscheidung wurde allmählich fest, kristallinisch, von welcher sich dann die Nadeln leicht trennen ließen, welche durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt wurden. Fragliche amorphe, dann kristallinisch werdende Abscheidung bestand übrigens im wesentlichen aus der in Rede stehenden Verbindung, welche durch wiederholtes Auflösen in heißem

Alkohol und Stehenlassen der Lösung in hübschen Kristallen gewonnen werden konnte.

Dieses Derivat bildet zarte weiße Nadeln, welche sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol lösen, auch leicht in Äther oder Eisessig, und in letzterem bei $c = 2$, $t = 15°$ $[\alpha]_D = -30{,}4°$ zeigen. Der Schmelzpunkt dieser schon von Tschirch und Christofoletti dargestellten, irrtümlich aber als Diacetylrhapontin angesprochenen Verbindung liegt bei 138°, wie ihn diese Chemiker schon fanden.

I. Substanz aus Rhapontin der Fraktion A dargestellt.

0,2058 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,4455 g CO_2 u. 0,103 g H_2O.
0,285 g, bei 100° getrocknet, gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,075 g AgJ.
0,257 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,09842 g $CO.CH_3$ (Acetyl)

II. Substanz aus Rhapontin der Fraktion G gewonnen.

0,213 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,461 g CO_2 und 0,109 g H_2O.
0,212 g, bei 100° getrocknet, gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,0675 g AgJ.
0,418 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,15896 g $CO.CH_3$.

Berechnet für $C_{20}H_{15}(OCH_3)(COCH_3)_6O_8$:

C	58,93 %
H	5,39 „
OCH_3	4,62 „
$6COCH_3$	38,39 „.

Gefunden:

	Hesse		Tschirch u. Christofoletti	
	I.	II.		
C	59,03	59,02	59,44	59,74 %
H	5,60	5,72	5,60	5,58 „
OCH_3	4,22	4,22	—	— „
$6COCH_3$	38,15	38,02	—	— „.

Diese Formel findet ihre weitere Bestätigung in der betreffenden Siedepunktsbestimmung. Angewandt wurden 13,64 g Aceton und 0,173 g Substanz und dabei $t = 0{,}031°$ erhalten, woraus $M = 683$ folgt, während diese Formel $M = 672$ ergibt.

Die alkoholische Lösung dieser Verbindung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, auch die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung mit wenig Chlorkalklösung keinen Niederschlag. Bei einem größeren Zusatz von Chlorkalklösung trübt sich jedoch die Lösung, indem sich Hexaacetylrhapontin ab-

scheidet, das meist gelblich gefärbt erscheint. Das Hexaacetylrhapontin ist bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich in Soda, Pottasche, Natron- oder Kalilauge, Ammoniak, Baryt- oder Kalkwasser, wird aber beim Erwärmen mit Ätzalkalien, Baryt- oder Kalkhydrat rasch zersetzt, wobei es unter Aufnahme von Wasser in Rhapontin und Essigsäure zerfällt.

Die Spaltung des Rhapontins.

In meinem bezüglichen Versuch, welchen ich früher anführte, wandte ich 10 prozent. Schwefelsäure an, wobei offenbar das ätherlösliche Spaltungsprodukt in amorpher Form resultierte, während das zweite Spaltungsprodukt, der Zucker, bei der Prüfung mit der Fehlingschen Lösung leider übersehen wurde, vielleicht daß die Lösung durch die starke Säure übersättigt wurde und so die Reduktion des Kupferoxyds ausblieb. Zunächst habe ich den Versuch in früherer Weise wiederholt und gelang es mir ohne Schwierigkeit, die Bildung von Zucker bei dieser Reaktion nachzuweisen. Andererseits löste sich das dabei erhaltene amorphe Produkt sehr leicht in Äther, bei dessen langsamer Verdunstung ein Teil des fraglichen Spaltungsproduktes in nahezu weißen Kristallen sich abschied, die freilich in einer amorphen gefärbten Partie eingebettet waren, von welcher sie nur schwierig und mit großem Verlust getrennt werden konnten. Auch Tschirch und Christofoletti führen an, daß die Hydrolyse des Rhapontins durch Säure sehr vorsichtig vorgenommen werden muß, da sich sonst Zersetzungsprodukte bilden, die außerordentlich schwierig zu entfernen sind. Nach diesen Chemikern erhitzt man daher das Rhapontin mit verdünnter Schwefelsäure nur so lange, bis eine Trübung in der Flüssigkeit eintritt, und schüttelt die erkaltete Lösung sofort mit Äther aus. In den Äther tritt quantitativ dieser darin lösliche Spaltling über. Wird der Äther im Vakuum vorsichtig abdestilliert, so hinterbleibt eine hellgelbliche kristallinische Masse, welche durch vorsichtiges Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol und Kochen mit Tierkohle in farblose Nadeln übergeführt werden kann.

In meinen Versuchen habe ich mich vorerst an diese Vorschrift gehalten, wobei auf 2 g Rhapontin 120 ccm 5 prozent.

Schwefelsäure genommen wurden. Nach etwa 25 Minuten langem Kochen am Rückflußkühler trat Trübung der Lösung ein, worauf noch 10 Minuten lang fortgekocht wurde, da bei dem Eintritt der Trübung noch ein ansehnlicher Teil des Rhapontins nicht zersetzt war. Die Ätherausschüttelung wurde ferner nicht im Vakuum abdestilliert, sondern vorsichtig unter gewöhnlichem Druck im Wasserstoffstrome.

Später wurde von fraglicher Vorschrift insofern abgewichen, als die hydrolysierte Lösung einfach erkalten gelassen wurde, wobei das ätherlösliche Spaltungsprodukt in hübschen, fast weißen Kristallen bis auf kleine Mengen sich abschied, welche letztere dann nachträglich mittels Äther gewonnen wurden. Die erhaltenen Kristalle ließen sich beim Umlösen aus verdünntem Methylalkohol und Behandeln mit Tierkohle entfärben, während die nachträglich mittels Äther erhaltene Substanz nach dem völligen Austrocknen sofort in das betreffende Acetylderivat verwandelt wurde, das durch Umkristallisieren aus Alkohol bequem zu reinigen war und nun durch Kalilauge bei Luftabschluß verseift wurde.

Das aus dem verdünnten Methylalkohol erhaltene kristallisierte Spaltungsprodukt, welches nach der üblichen Bezeichnungsweise Rhapontigenin zu nennen ist, bildet kleine weiße Nadeln, die nahezu ein Molekül Kristallwasser (4—5%) enthalten, während das bei der Hydrolyse direkt erhaltene kristallisierte Rhapontigenin genau 1 Mol. H_2O enthält, welches schon bei 80° entweicht, wobei die Kristalle ihren Glanz verlieren.

0,282 g der letzteren Kristalle gaben bei 100° 0,0145 g H_2O.

0,2275 g der letzteren Kristalle, von einer anderen Bereitung, gaben bei 100° 0,0159 g H_2O.

Ferner gaben:

I. 0,1985 g bei 100° getrockneter Substanz 0,503 g CO_2 und 0,0945 g H_2O.

II. 0,228 g bei 100° getrockneter Substanz 0,5825 g CO_2 und 0,116 g H_2O.

III. 0,2355 g bei 100° getrockneter Substanz 0,598 g CO_2 und 0,115 g H_2O.

0,271 g bei 100° getrockneter Substanz nach Zeisels Verfahren 0,2455 g AgJ.

IV. 0,2116 g, direkt aus der hydrolysierten Lösung erhalten, bei 100° getrocknet, 0,5385 g CO_2 und 0,103 g H_2O.

0,213 g, direkt aus der hydrolysierten Lösung erhalten, bei 100° getrocknet, nach Zeisels Verfahren 0,210 g AgJ.

Hieraus folgt für das wasserfreie Rhapontigenin die schon von Gilson dafür aufgestellte Formel $C_{15}H_{14}O_4 = C_{14}H_{11}O_3.OCH_3$, für das wasserhaltige dagegen $C_{15}H_{14}O_4 + H_2O$.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_4 + H_2O$:	Gefunden:			
H_2O	6,52	6,25	6,99 %		
	$C_{15}H_{14}O_4$:	I.	II.	III.	IV.
C	69,69	69,11	69,65	69,25	69,40 %
H	5,46	5,33	5,69	5,46	5,44 „
OCH_3	12,01	—	—	11,95	13,02 „.

Es fanden dafür:

	Gilson			Tschirch und Christofoletti		Tschirch und Edner	
C	69,54	69,60	69,53	74,44	74,38	74,40	74,52 %
H	5,70	5,64	5,63	7,91	8,01	7,89	7,96 „.

Meine Werte stimmen also zu denen von Gilson, der fragliches Spaltungsprodukt Pontigenin nennt, entfernen sich aber bedeutend von denen der anderen genannten Chemiker. Wie letztere Chemiker zu diesen Werten kamen, ist mir völlig unverständlich, und ebenso unverständlich, daß Tschirch und Christofoletti fragliches Spaltungsprodukt quantitativ aus dem Rhapontin erhalten haben wollen, da sie gar nicht imstande waren, für dasselbe auf Grund ihrer Resultate eine Gleichung für jene Spaltung aufzustellen, die ja, wie Gilson schon dargetan hat, in dem Sinne:

$$C_{21}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_4$$

verläuft.

Das Rhapontigenin kristallisiert aus Äther, Methyl- oder Äthylalkohol, Aceton in farblosen Nadeln, desgleichen aus Eisessig, in welchen Mitteln es durchaus leicht löslich ist. Sehr wenig löst es sich dagegen in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, nicht dagegen in Benzol oder Petroläther, wenig in heißem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Acetessigäther. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid grün, durch Chlorkalklösung unter starker Trübung schmutzig gelb gefärbt. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure färbt es intensiv rot, ohne es zu lösen, beim Erhitzen wird es unter Entbindung von Jodmethyl in eine amorphe dunkelgefärbte Substanz zersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure

färbt es intensiv rot, und wird dadurch erst orangegelb, dann tiefrot gefärbt. In Sodalösung löst es sich leicht, allein diese Lösung wird an der Luft bald dunkel, schließlich schwarz. In Kalkmilch löst es sich gut und gibt die frisch bereitete Lösung mit Salzsäure eine milchige, bald kristallinisch werdende farblose Fällung, bei längerem Stehen wird aber diese basische Lösung ganz schwarz gefärbt. Das Rhapontigenin ist nicht flüchtig, bei 188° schmilzt es zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die sich beim längeren Erhitzen, rasch aber in höherer Temperatur dunkel färbt.

Triacetylrhapontigenin bildet sich beim Erhitzen eines Gemisches von gleichen Teilen entwässerten Rhapontigenins und frisch geschmolzenen Natriumacetats mit 2 Teilen Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf 80°—90°. Dasselbe wird aus Äthylalkohol in zarten weißen Nadeln, aus Methylalkohol in kürzeren derben Nadeln vom Schmelzp. 112° erhalten. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,238 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,571 g CO_2 und 0,1155 g H_2O.
0,2235 g, „ „ „ „ nach Zeisel 0,124 g AgJ.
0,497 g, „ „ „ „ 0,16107 g Acetyl.

Hieraus folgt für diese Verbindung die Formel

$$C_{15}H_{11}(C_2H_3O)_3O_4 = C_{14}H_8.OCH_3.(CO.CH_3)_3O_3.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,59	65,43 %
H	5,24	5,43 „
OCH_3	8,07	7,33 „
$(CO.CH_3)_3$	33,56	32,41 „.

In Aceton löst sich diese Verbindung leicht, namentlich in der Wärme. Bei Anwendung von 12,14 g Aceton bewirkten 0,172 g Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,064°, 0,365 g Substanz eine solche von 0,131°. Daraus folgt im ersteren Versuch $M = 367$, im anderen $M = 381$. Die obige Formel ergibt $M = 384$.

Wird diese Verbindung am Rückflußkühler mit einem kleinen Überschuß von Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung und unter Luftabschluß verseift, wobei keine bedeutende Färbung der Lösung stattfindet, dann diese Lösung mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich nach Zusatz von etwas Wasser das regenerierte Rhapontigenin sofort kristallinisch

aus, das aber nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 190°—191° schmilzt. Dasselbe unterscheidet sich von dem durch Hydrolyse aus dem Rhapontin erhaltenen dadurch, daß es aus methylalkoholischer Lösung durch Wasser sofort kristallinisch gefällt werden kann, während bei dem anderen starke milchige Trübung der Lösung vor der Kristallisation statthat. Wird das bei 190°—191° schmelzende Rhapontigenin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid behandelt, so resultiert wieder Triacetylrhapontigenin vom Schmelzp. 112°, das aber viel leichter kristallisiert, als das aus dem Hydrolysat erhaltene Derivat.

Diese Differenz beruht offenbar auf einer kleinen Beimengung einer anderen Substanz im Hydrolysat, wohl ein Zersetzungsprodukt des Rhapontigenins selbst, welche bei der Reinigung über die Triacetylverbindung ausgeschieden wird. Der Schmelzpunkt des absolut reinen Rhapontigenins liegt also bei 190°—191°.

Tschirch und Christofoletti erhielten bei ihrer Untersuchung ebenfalls das Triacetylrhapontigenin, jedoch gelang es ihnen nur, den Kohlenstoff in demselben richtig zu bestimmen. Die von diesen Chemikern für diese Verbindung aufgestellte Formel $C_{17}H_{20}(CH_3.CO)_2O_3$, $CH_3.COOH$, wonach dieselbe ein Diacetat sein soll, das noch ein Molekül Kristall-Essigsäure enthalte, entspricht somit nicht der Wirklichkeit.

Der Zucker.

Obgleich Gilson ganz bestimmt erklärte, daß der bei der Hydrolyse des Rhapontins entstandene Zucker d-Glykose sei, und Tschirch und Christofoletti dies bestätigten, so habe ich doch geglaubt, den Zucker in Substanz darzustellen und näher zu prüfen, weil jene Angaben nur auf gewissen Reaktionen beruhen.

Zu diesem Zwecke wurde die bei der Zersetzung des Rhapontins durch verdünnte Schwefelsäure erhaltene Lösung zunächst mit Barytwasser schwach übersättigt, dann durch Kohlendioxyd in der erwärmten Lösung der überschüssige Baryt weggenommen und die klar filtrierte Lösung bei etwa 50° zur Trockne gebracht. Der hierbei erhaltene Rückstand wurde sodann wiederholt mit Methylalkohol gekocht, die klar

filtrierte Lösung wieder vom Methylalkohol befreit und der dabei gewonnene Rückstand in Wasser gelöst. Die wäßrige Lösung wurde hierauf durch Tierkohle vollständig entfärbt und dann bei etwa 50° konzentriert, worauf der sirupöse süßschmeckende Rückstand sich selbst überlassen blieb. Nach kurzer Zeit kristallisierte dieser Rückstand in den für d-Glykose bekannten Formen. Hierauf wurde der Zucker mit wenig Alkohol überschichtet, dann nach einigen Stunden davon getrennt und von neuem aus Wasser umkristallisiert. Der lufttrockene Zucker gab von 0,233 g Substanz erst bei 60°, hierauf bei 100° getrocknet, insgesamt 0,0215 g H_2O ab.

0,2085 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,304 g CO_2 und 0,1255 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$:	Gefunden:
C	39,97	39,76 %
H	6,71	6,73 „
	$C_6H_{12}O_6 + H_2O$:	
H_2O	9,09	9,20 „.

Die wäßrige Lösung dieses Zuckers gab in bekannter Weise mit Phenylhydrazin ein bei 205° schmelzendes Osazon, reduzierte die Fehlingsche Lösung und gab bei $c = 4$ (wasserfrei) in wäßriger Lösung nach 48stündigem Stehen bei 15° $[\alpha]_D = + 52{,}5°$. Der fragliche Zucker ist also wirklich d-Glykose, und so erfolgt die Hydrolyse des Rhapontins nach der von Gilson schon aufgestellten Gleichung:

$$C_{21}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_4.$$

Nebenher erfolgt aber noch eine Reaktion, welche darin besteht, daß sich das entstehende Rhapontigenin in eine amorphe Substanz verwandelt. Dies ist namentlich der Fall, wenn zu starke Schwefelsäure angewandt oder wenn zu lange gekocht wird.

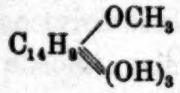
Anhydrorhapontigenin.

Einmal wurde eine schön kristallisierende Substanz erhalten, die offenbar vom Rhapontigenin abstammt, als Rhapontin mit dem dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang auf 80°—90° erhitzt wurde. Beim Erkalten kristallisierten dann schöne Blättchen, welche ich als Anhydrorhapontigenin anspreche. Durch einmaliges Umkristallisieren aus heißem Eisessig wurde diese Substanz sofort rein erhalten.

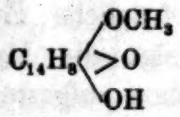
0,185 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben 0,5075 g CO_2 und 0,082 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	74,95	74,81 %
H	5,05	4,96 „ .

Diese Substanz bildet prächtige atlasglänzende, schwach gelbliche Blättchen, welche bei 203° schmelzen und leicht löslich in heißem Alkohol, wie in Äther sind. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Ein Versuch, diese Substanz durch Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in Triacetylrhapontigenin zu verwandeln, hatte keinen Erfolg; es bildete sich dabei nur ein amorphes, in Äther, Alkohol oder Essigsäure leicht lösliches Produkt. Da bewiesen wurde, daß das Rhapontigenin



ist und ein Hydroxyl davon den Charakter eines Phenolhydroxyls hat, so darf man annehmen, daß bei der Spaltung des Rhapontins durch Essigsäureanhydrid das Phenolhydroxyl gegen ein anderes Hydroxyl in Reaktion trat und sich nun die Verbindung



bildete. Alle Versuche, diese Substanz wieder zu erhalten, blieben bis jetzt ohne Erfolg.

Isorhapontigenin

ist in der Fraktion C (s. oben) enthalten. Diese Kristallmasse wurde zunächst mit Natriummonocarbonatlösung behandelt, wodurch harzige Stoffe und die vorhandenen kleinen Mengen Rhapontin beseitigt wurden, dann wiederholt mit Benzol ausgekocht, um einen Rückhalt von Chrysophansäure und derselben ähnlichen Körpern zu beseitigen, sodann in Äther gelöst, diese Lösung mit Tierkohle behandelt und dann verdunstet. Der dabei bleibende kristallinische Rückstand wurde alsdann in wenig heißem Eisessig aufgenommen und dazu bis zu beginnender Kristallisation heißes Wasser gebracht. In dieser Weise wurde diese Substanz noch einmal umkristallisiert.

Diese Substanz enthält kein Kristallwasser; sie zeigte daher bei 100° auch keinen Gewichtsverlust.

I. 0,154 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,393 g CO_2 u. 0,081 g H_2O.
II. 0,130 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,332 g CO_2 u. 0,071 g H_2O.
0,197 g, bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisels Verfahren 0,1615 g AgJ.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4 = C_{14}H_{11}O_3.OCH_3$:	Gefunden: I.	II.
C	69,69	69,59	69,65 %
H	5,46	5,88	6,02 „
OCH_3	12,01	—	10,85 „.

Der Methoxylgehalt bleibt zwar gegen die Berechnung etwas zurück, allein ähnliches wurde auch wiederholt bei dem Rhapontigenin bemerkt, wenn dasselbe aus Rhapontin gewonnen worden war, das nicht über sein Hexaacetylderivat gereinigt war. Die fragliche Substanz würde somit isomer zu dem Rhapontigenin sein. Wie jenes, so löst sich auch diese Substanz leicht in Äther, Alkohol oder Aceton, nicht in Benzol oder Petroläther. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit wenig Eisenchlorid schön grüne Färbung. In Natronlauge löst sich diese Substanz im Gegensatz vom Rhapontigenin bei gewöhnlicher Temperatur kaum, ganz wenig beim Erwärmen, nicht in Kalium- oder Natriummonocarbonatlösung. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 192°.

Die Kristalle des Isorhapontigenins sind anfänglich farblos, färben sich aber feucht an der Luft sehr bald bräunlich. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird es in eine amorphe, in Äther und Alkohol leicht lösliche Substanz verwandelt, während es beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Entbindung von Jodalkyl in eine amorphe braune, in Natronlauge leicht lösliche Substanz übergeht.

Gallussäure.

Die Fraktion D (s. oben) bestand aus blaßgelben, atlasglänzenden Blättchen, die sich in Aceton ziemlich gut lösten. Diese Lösung ließ sich zwar durch Tierkohle vollkommen entfärben, gleichwohl wurde die Substanz beim Verdunsten der Lösung in schwach gelblichen Kristallen erhalten, deren Glanz

gegen 100° verschwand. Bei 200° begann sich diese Substanz zu färben und schmolz gegen 225° unter Zersetzung. Die alkoholische Lösung der Substanz rötete blaues Lackmuspapier und gab mit wenig Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag. Überhaupt besaß diese Substanz die Eigenschaften der Gallussäure. In Übereinstimmung damit steht auch das Resultat der Analyse dieser Substanz.

0,229 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0215 g H_2O.

0,2075 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,375 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_6O_5 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,63	9,85 %.
	$C_7H_6O_5$:	
C	49,39	49,28 %
H	3,55	3,85 „.

Glykochrysaron.

Mit diesem Namen bezeichne ich das in Fraktion F enthaltene Glykosid. Diese Fraktion wurde nach ihrer Behandlung mit heißem Benzol durch wiederholtes Umlösen aus heißem starken Alkohol gereinigt.

0,204 g luftrockne Substanz gaben bei 100° 0,008 g H_2O ab.

0,192 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,404 g CO_2 und 0,092 g H_2O.

Daraus ist mit Bezug auf die weiteren Bestimmungen die Formel $C_{21}H_{20}O_{10} + H_2O$ für die wasserhaltige und $C_{21}H_{20}O_{10}$ für die wasserfreie Substanz abzuleiten.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_{10} + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,99	3,92 %.
	$C_{21}H_{20}O_{10}$:	
C	58,31	57,23 %
H	4,66	5,33 „.

Bei Anwendung von 12,76 g Aceton und 0,077 g Substanz wurde eine Siedepunktserhöhung von 0,022° erzielt, woraus $M = 458$ folgt gegen verlangte 434.

Das Glykochrysaron scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten in kleinen kugligen, durchscheinenden gelben Formen ab, welche unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung nur ganz selten an der Oberfläche Zeichen von Kristallisation erkennen lassen. An der Luft

trockneten diese Massen zu unansehnlichen braunschwarzen Brocken aus, welche beim Zerreiben ein gelbes Pulver geben. Dieses Pulver ist unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, löst sich aber auch schwer in heißem Alkohol oder in heißem Aceton, während die frisch aus ihren Lösungen abgeschiedene Substanz darin beim Erwärmen sich ziemlich leicht löst. Die alkoholische Lösung reagiert neutral, schmeckt bitter und gibt mit wenig Eisenchlorid eine braunrote Färbung, mit Barythydrat Fällung von braunroten Flocken. In Kali- oder Natronlauge löst es sich leicht und mit purpurner Farbe, weniger leicht in Natriummonocarbonatlösung. Dabei färbt sich letztere Lösung schön rot. Wird es mit der 60fachen Menge 80prozent. Alkohol, dem 5 % an Schwefelsäure zugegeben sind, kurze Zeit lang gekocht, so spaltet es sich in d-Glykose und Chrysaron:

$$C_{21}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5.$$

Beim Erkalten scheidet sich das Chrysaron fast vollständig ab, ein kleiner Rest davon, aber dunkel gefärbt, wird beim Verdunsten des Alkohols erhalten. In der Lösung davon ist dann nur noch d-Glykose enthalten, welche durch die Fehlingsche Lösung und Phenylhydrazin nachgewiesen wurde. Das Osazon, in kleinen gelben Nadeln kristallisierend, schmolz bei 204°.

Das Chrysaron wurde durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt; es wurde in schönen goldglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 165° erhalten, und stimmte vollkommen mit dem weiter unten beschriebenen Chrysaron überein. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. bildete sich allerdings etwas Jodmethyl, so daß dasselbe eine geringe Menge seines Methyläthers enthielt, und wohl anzunehmen ist, daß die völlig ätherfreie Substanz einen etwas höheren Schmelzpunkt als 165° haben dürfte. Das bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure erhaltene Anthranol, das ich Chrysaranthranol nenne, wird aus Alkohol in kleinen gelben Blättchen erhalten, welche fast unlöslich in Petroläther, leichter löslich in heißem Benzol oder Eisessig sind. Sein Schmelzpunkt liegt gegen 225°, wobei Zersetzung der Substanz eintritt.

0,0857 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2215 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	70,28	70,48 %
H	4,72	4,98 „ .

Das Chrysaranthranol kommt, beiläufig erwähnt, auch in der Natur fertig gebildet vor, nämlich in der Araroba, und ist anscheinend ein beständiger Bestandteil des Chrysarobins.

Übrigens war das Glykochrysaron nicht ganz frei von seinem Methyläther, und gab deshalb, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, Jodmethyl ab, wenn auch nur sehr wenig. Dieser Methyläther ist offenbar schon von Gilson für sich erhalten und als Rheochrysidin beschrieben worden. Dieser Körper ist nach Gilson unlöslich in Natriummonocarbonat. Versuche, den fraglichen Äther mittels Sodalösung aus dem Glykochrysaron abzuscheiden, hatten keinen Erfolg.

Trotz dieses Gehaltes an Äther wurde der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden, was offenbar von einem Rückhalt an Wasser bezw. von einer partiellen Hydrolyse der Substanz beim Trocknen bedingt war. Tatsächlich konnte auch in einem Falle nach dem Trocknen mit Benzol ein kleiner Gehalt an Chrysaron nachgewiesen werden.

Chrysophansäure und Verwandtes.

Die Fraktion B und die durch Hydrolyse aus H, bezw. durch Hydrolyse aus der Mutterlauge von G erhaltene, in kaltem Alkohol schwer löslichen Abscheidungen bestanden im wesentlichen aus Chrysophansäure. Nach Tschirch und Christofoletti sollen diese Fraktionen Chrysopontin bezw. Chrysorhapontin enthalten.

Wurde die Fraktion B, welche also das Chrysopontin enthalten sollte, mit Sodalösung behandelt, so wurde zwar eine intensiv purpurrote Lösung erhalten, allein die hieraus durch Salzsäure erhaltene Fällung bestand im wesentlichen aus harziger Substanz, die sich bei der Behandlung mit Äther leicht löste und beim Verdunsten desselben amorph zurückblieb. Nur hier und da waren kleine Kristallaggregate eingestreut, die sich gut in Benzol lösten, deren Trennung von der amorphen Partie jedoch nur mangelhaft gelang; ihre Eigenschaften sprechen für Rhabarberon. Das in Soda Ungelöste wurde nun

durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt und in hübschen gelben Blättchen vom Schmelzp. 188° erhalten.

0,2155 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,5565 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.

0,415 g bei 100° getrocknete Substanz gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,011 g AgJ.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	70,84	70,42 %
H	3,96	4,18 „
OCH_3	—	0,35 „.

Bei dem nochmaligen Umkristallisieren dieser Substanz aus heißem Benzol wurde eine Kristallisation erhalten, deren Schmelzp. 190° und Methoxylgehalt 0,09 % war. Nach einem abermaligen Umlösen aus Benzol wurde eine Kristallisation erhalten, die bei 192° schmolz und welche bei Anwendung von 0,5 g Substanz eine minimale Spur von Methoxyl ergab. Es wurde nun die so gereinigte Chrysophansäure mit frisch geschmolzenem Natriumacetat und der doppelten Menge Essigsäureanhydrid behandelt und sofort bei dem einmaligen Umkristallisieren des so erhaltenen Produktes aus heißem Alkohol ein in schönen blaßgelben Blättern kristallisiertes Derivat der Chrysophansäure erhalten, das bei 208° schmolz, absolut frei von Methoxyl war und demnach in Diacetylchrysophansäure bestand, die nach Oesterle[1]) die eben angegebene Eigenschaft besitzt. Der Schmelzpunkt der Diacetylchrysophansäure wurde von Liebermann bei 200° und 202°—204°, von Grandis bei 198°—203°, und von Jowett und Potter bei 202°—206°[2]) gefunden.

Aus der reinen Diacetylchrysophansäure wurde nun durch Verseifen mit Kalilauge die Chrysophansäure regeneriert, welche aus heißem Alkohol in gelben Blättchen kristallisierte, die bei 195°—197°, meist bei 195°—196° schmolzen. Oesterle findet für die reine Chrysophansäure den Schmelzpunkt von 196°, während in Beilsteins Handbuch (I) 3, 250 102° angegeben ist, was offenbar auf einem Druckfehler beruht

[1]) Arch. Pharm. 243, 438.

[2]) Transaction of the Chemical Society 81, 1584 (1902).

und wohl 162° heißen soll, welchen letzteren Wert Liebermann[1]) für die aus Chrysarobin erhaltene Chrysophansäure ermittelte. Indes ist die aus dem Chrysarobin nach dem Verfahren von Liebermann erhältliche Chrysophansäure keine einheitliche Substanz.

Die absolut reine Chrysophansäure zeigt bezüglich der Farbe von der methylätherhaltigen, bei niederer Temperatur, als bei 195°—196° schmelzenden Säure keinen Unterschied, sie ist also auch nicht wesentlich dunkler gefärbt, als wie die vom Schmelzp. 186°, wie Oesterle glaubt gefunden zu haben. Die absolut reine Chrysophansäure löst sich leicht in heißem Benzol und kristallisiert daraus beim Erkalten in hübschen Blättchen; durch Petroläther wird dieselbe aus dieser Lösung in der Hauptsache gefällt, da sie sich in Petroläther wenig löst. Wenn daher Tschirch und Christofoletti von ihrem Chrysorhapontin angeben, daß es bei 195°—196° schmelze und aus der Benzollösung durch Petroläther gefällt werde, so sind dies Eigenschaften, welche der reinen Chrysophansäure zukommen, und wenn diese Chemiker weiter anführen, daß ihr Chrysorhapontin in orangeroten Blättchen kristallisiere, so kann diese Farbe nicht als Unterschied von der reinen Chrysophansäure angesehen werden, da auch diese, wenigstens nach Oesterle, dunklere Kristalle zu bilden vermag. Der einzige bleibende Unterschied zwischen dem Chrysorhapontin und der Chrysophansäure würde in dem Wasserstoffgehalt derselben zu suchen sein, der aber offenbar dadurch bedingt ist, daß dieser Gehalt für das sogenannte Chrysorhapontin von Tschirch und Christofoletti nicht richtig ermittelt wurde. Ich glaube daher, diesen angeblich neuen Körper, das Chrysorhapontin, als reine Chrysophansäure ansprechen zu können.

Die aus der Mutterlauge der Benzolkristallisation durch Verdunsten derselben erhaltene kristallinische Substanz wurde mit wenig Alkohol erwärmt, dann nach dem Erkalten die Lösung getrennt und die nunmehrige Kristallmasse, nachdem dieselbe trocken war, mit dem gleichen Gewicht frisch geschmolzenen Natriumacetats und dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang bei 80°—90° behandelt.

---

[1]) Ann. Chem. 212, 37.

Nach dem Erkalten wurde diese Masse mit Wasser behandelt und das Ungelöste in heißem Alkohol gelöst, aus welchem sich beim Erkalten hübsche Blättchen abschieden, die nach dem zweimaligen Umkristallisieren Blätter vom Schmelzp. 208°, also Diacetylchrysophansäure, lieferten. Aus der ersten Mutterlauge kristallisierten bei deren Verdunsten, neben kleinen blaßgelben Blättchen, welche Diacetylchrysophansäure waren, in erheblicher Menge blaßgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. Aus der zweiten und dritten Mutterlauge wurden nur kleine Blättchen vom Schmelzp. 180°—182° erhalten. Die Menge dieser Kristallisation war indes zu gering, als daß sie weiter untersucht werden konnte.

Eine zweite der Chrysophansäure sehr ähnliche Kristallpartie wurde durch die Hydrolyse der Mutterlauge von G und und der Fraktion H erhalten. Diese Partie würde eigentlich dem Produkt entsprechen, das Tschirch und Christofoletti a. a. O. S. 454 als Chrysorhapontin anführen. Der Unterschied würde nur der sein, daß diese Chemiker zur Hydrolyse 3 prozent. alkoholische Kalilösung verwendeten, ich 80 prozent. Alkohol, 5% SO_4H_2 enthaltend, nahm. Die beim Erkalten sich abscheidende Masse wurde zunächst mit Natriummonocarbonatlösung behandelt, welche sich dabei rotbraun färbte und nur amorphe Substanz aufnahm, deren Menge jedoch sehr gering war. Das Ungelöste wurde sodann aus heißem Alkohol umkristallisiert. Schmelzp. 178°.

0,1515 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3935 g CO_2 und 0,056 g H_2O.

0,408 g bei 100° getrocknete Substanz gaben nach dem Verfahren von Zeisel 0,037 g AgJ.

Es lag somit in dem geeinigten Hydrolysat im wesentlichen Chrysophansäure vor.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	70,82	70,83 %
H	3,96	4,13 „
OCH_3	—	1,21 „.

Tschirch und Christofoletti fanden für das fragliche Hydrolysat:

C	70,31	70,51	7,03 %
H	6,19	6,09	6,01 „.

Methyläther enthielt das von diesen Forschern untersuchte Hydrolysat nicht, während mein Hydrolysat gegen 10 % eines Methyläthers enthielt.

In der Annahme, daß dieser Äther Chrysophansäuremonomethyläther sei, der sich, wie Oesterle[1]) gefunden hat, schwer in verdünnter Natronlauge löst, habe ich versucht, durch Natronlauge diesen Äther abzuscheiden. Zu diesem Zwecke wurde zu dem Produkt eine seinem Hydroxylgehalt entsprechende $^1/_{10}$ n-Natronlauge gegeben. Dadurch wurde anstatt $^9/_{10}$ nur etwa $^1/_4$ der angewandten Menge Substanz in Lösung gebracht. Die aus der Lösung wieder gewonnene Substanz schmolz bei 189°, die ungelöste bei 178°. Diese Prozedur wurde wiederholt, indem nun die anderthalbfache Menge Natronlauge in Anwendung kam, wobei die gelöste Substanz nun bei 182°—183°, die ungelöste bei 174° schmolz. Letztere enthielt jetzt 1,94 % OCH_3. Bei einer zweiten Wiederholung schmolz die gelöste Substanz bei 180°—182°, die ungelöste bei 170°. Da eine Trennung dieser Masse in methoxylfreie und methoxylhaltige Substanz voraussichtlich auf diesem Wege nicht zu erreichen war, so wurde jetzt die bei 170° schmelzende Fraktion, sowie der gelöste Teil (Schmelzpunkt 180°—189°) für sich mit frisch geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid behandelt und das in beiden Fällen erhaltene Produkt jedes für sich aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Aus dem in Natronlauge gelösten Teil wurde so eine Kristallisation erhalten, die nach viermaligem Umlösen aus heißem Alkohol ihren Schmelzp. 200°—202° nicht mehr änderte und aus mikroskopisch kleinen blaßgelben Blättchen bestand. Die hieraus durch Verseifung mit Kalilauge erhaltene Substanz bildete, aus heißem Alkohol umkristallisiert, gelbe glänzende Blättchen vom Schmelzp. 192°—193°, welche, mit Jodwasserstoffsäure gekocht, kein Jodalkyl entbanden.

0,208 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,5375 g CO_2 und 0,077 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	70,82	70,47 %
H	3,96	4,14 „ .

[1]) Archiv Pharm. 243, 439.

Diese Substanz bestand somit im wesentlichen aus Chrysophansäure. Aus der alkoholischen Mutterlauge des Diacetylderivates wurde beim Verdunsten eine geringe Kristallisation erhalten, welche bei 165° schmolz und mit der folgenden, leicht löslichen vereinigt wurde.

Das Produkt, welches aus vorerwähntem Ungelösten (Schmelzp. 170°) erhalten wurde, lieferte, in heißem Alkohol gelöst, als Kristallisation eine Partie in geringer Menge, welche zwischen 185° und 190° schmolz, während aus der Mutterlauge beim Verdunsten ein bedeutender Rückstand erzielt wurde, der gegen 163° schmolz. Diese Masse wurde mit der oben erwähnten bei 165° schmelzenden vereinigt und wiederholt aus heißem Alkohol umgelöst, wobei nun der Schmelzp. 165° konstant blieb. Diese Substanz bildete blaßgelbe, mikroskopisch kleine Blättchen oder kurze Prismen. Davon gaben

0,1495 g, bei 100° getrocknet, 0,3505 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.

0,207 g, bei 100° getrocknet, nach dem Verfahren von Zeisel 0,046 g AgJ.

Hieraus folgt für die Verbindung die Formel

$$C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7(CO.CH_3)_3O_5,$$

der aber eine gewisse Menge ihres acetylierten Methyläthers beigemengt war.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_8$:	Gefunden:
C	63,61	63,87 %
H	4,07	4,37 „
OCH_3	—	2,93 „.

Die gleiche Substanz, jedoch von einer zweiten Darstellung, wurde mit Kalilauge verseift und daraus das Anthrachinon in schönen goldglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 164° gewonnen, welches mit Jodwasserstoffsäure, unter Bildung von geringen Mengen Jodalkyl, Chrysaranthranol bildete.

0,1685 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4105 g CO_2 und 0,062 g H_2O.

Daraus folgt für diese Substanz die Formel $C_{15}H_{10}O_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,66	66,44 %
H	3,73	4,11 „.

Diese Substanz nenne ich Chrysaron. Das obige Acetylderivat ist daher, abgesehen von dessen Äthergehalt, Triacetylchrysaron. Der Schmelzpunkt des ätherfreien Chrysarons dürfte wohl etwas höher, als bei 164° liegen, der Äther viel-

leicht das von Gilson erhaltene Chrysidin sein. Auf diesen Punkt hoffe ich in einer späteren Mitteilung zurückzukommen.

Das Chrysaron gleicht in seinem Verhalten zu verschiedenen Reagenzien der Chrysophansäure, nur ist es anscheinend in Benzol etwas leichter löslich, als jene. Von dem Emodin, Rhabarberon (Isoemodin) und Alemodin (Aloë-Emodin) unterscheidet es sich insbesondere durch seine Unlöslichkeit in Natriummonocarbonat.

Oesterle[1]) fand, daß die aus dem Chrysarobin erhaltene Chrysophansäure von einer Substanz begleitet wurde, welche bei der Behandlung mit Dimethylsulfat einen Trimethyläther bildete. Da nun aber das Chrysarobin anscheinend immer Chrysaranthranol enthält, so dürfte es sich in jenem Begleitstoff um das Chrysaron handeln. Näheres darüber behalte ich mir für eine spätere Mitteilung vor.

Die Fraktion H.

Diese Fraktion war ein dunkelbraunes Harz, das durch wiederholte Auflösung in Aceton und Fällung daraus durch Wasser gereinigt wurde. Nach dem Trocknen im Exsikkator ließ es sich leicht zu einem bräunlich gelben Pulver zerreiben, das sich leicht in Alkohol oder Aceton löste. Da diese Substanz in keine gut zu beurteilende Form gebracht werden konnte, so wurde dieselbe in schwach alkoholischer 5% SO_4H_2 enthaltender Lösung hydrolysiert. Dabei wurde als eine schwer lösliche kristallinische Abscheidung eine Masse erhalten, welche mit vorgenanntem Hydrolysat übereinstimmte, dann beim Verdunsten des Alkohols ein schwarzbraunes Harz und beim Ausschütteln der hiervon getrennten Lösung mit Äther ganz wenig Gallussäure, während in der wäßrigen Lösung d-Glykose nachzuweisen war.

Das vorerwähnte Harz wurde zunächst mit Benzol erwärmt, dann in Aceton gelöst und hieraus durch Wasser gefällt, schließlich wieder in Aceton gelöst und diese Lösung nach Behandlung mit Tierkohle verdunstet, wobei ein fast schwarzer Rückstand blieb, der beim Zerreiben ein bräunliches Pulver gab.

---

[1]) Arch. Pharm. 243, 442.

0,216 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,513 g CO_2 und 0,098 g H_2O.

Daraus folgen als einfachste Formeln für diese Substanz $C_{20}H_{18}O_7$ und $C_{17}H_{16}O_6$.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{20}H_{18}O_7$:	$C_{17}H_{16}O_6$:	
C	64,83	64,53	64,76 %
H	4,90	5,10	5,07 „.

Da diese Formeln nicht genügend kontrolliert werden konnten, gebe ich dieselben nur mit Vorbehalt.

Diese Substanz ist nun eine Säure, welche ich Rhapontsäure nenne. Diese Säure löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, gut in Äther, etwas in Benzol, nicht in Chloroform oder Petroläther, kaum in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser backt dieselbe zusammen und löst sich zum Teil mit gelber Farbe; beim Erkalten trübt sich die Lösung und scheidet sich die Säure fast vollständig wieder ab. Ihre alkoholische Lösung rötet blaues Lackmuspapier, sie gibt mit Eisenchlorid und Bleizucker amorphe schmutzig olivengrüne Fällungen, keine Fällung dagegen mit Chlorbaryum. In Kali- oder Natronlauge, Sodalösung, Natriumbicarbonatlösung oder Ammoniak löst sich die Säure mit schön roter Färbung und wird daraus durch Salzsäure in braunroten amorphen Flocken wieder abgeschieden. Die ammoniakalische Lösung gibt auch mit Chlorbaryum einen amorphen flockigen Niederschlag, der braunrot gefärbt ist.

Die Rhapontsäure ist geschmacklos; sie beginnt gegen 190° sich zu zersetzen, schmilzt aber erst gegen 230° unter völliger Zersetzung.

Diese Säure wird in der bezeichneten Fraktion von Glykochrysaron, Chrysophanin (dem Glykosid der Chrysophansäure) und kleinen Mengen von Glucogallin begleitet, welche Beimengungen bei der Hydrolyse in d-Glykose und Chrysophansäure bezw. in Chrysaron und Gallussäure zersetzt werden. Daß die Rhapontsäure in jener Fraktion als solche und nicht in Form eines Glykosids enthalten sein kann, ergab sich aus der Elementaranalyse derselben, die fast dieselben Werte lieferte, wie die der Säure. Von einer weiteren Untersuchung dieser Säure wurde vorerst abgesehen.

Die Fraktion J

stellte eine wäßrige trübe Lösung dar, welche durch einen Zusatz von Bleizuckerlösung geklärt werden konnte. Wurde dann die vollkommen klare wasserhelle Lösung bei 50°—55° verdunstet, so blieb ein farbloser Rückstand, der da und dort allmählich Lamellen abschied, welche jedoch sich auf Zusatz von wenig Wasser wieder lösten. Auch die Ausfällung dieser Lösung mit Bleizuckerlösung und Zersetzen des grauweißen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff führte zu keinem günstigen Resultat. Um einigen Anhalt über die vorhandene Substanz zu erhalten, welche mit Eisenchlorid eine blauschwarze Fällung gab, wurde die Lösung mit 5 Prozent Schwefelsäure versetzt und dann eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht: alsdann ließ sich in der Lösung d-Glykose und Gallussäure nachweisen, was zu der Annahme berechtigt, daß in der Lösung anfänglich Glucogallin vorhanden war, ein Glykosid, das von Gilson schon in einer anderen Rhabarbersorte, in der *Radix Rhei sinensis*, nachgewiesen worden ist.

Chrysopontin.

Tschirch und Christofoletti wollen in dem österreichischen Rhabarber eine Substanz nachgewiesen haben, die sie als Tetrahydromethoxychrysophanol oder Tetrahydromethoxydioxymethylanthrachinon ansprechen, von Tschirch und Edner Chrysopontin genannt wird und nach $C_{16}H_{16}O_5 = C_{15}H_{11}O_2(OH)_2.OCH_3$ zusammengesetzt sein soll. Die Darstellung dieses Körpers erfolgte nach derselben Art, nach welcher das Rhabarberon erhältlich ist, und wurde dieser Körper auch mit solchen Eigenschaften begabt gefunden, welche am Rhabarberon bemerkt werden, von welchem sich aber das Chrysopontin durch seinen höheren Wasserstoffgehalt und den Gehalt an Methoxyl unterscheiden würde. Ich habe oben schon angegeben, daß die Chrysophansäure in dem österreichischen Rhabarber von einer Substanz begleitet wird, welche dem Rhabarberon vollkommen gleicht, und so glaube ich, daß der Wasserstoffgehalt in dem vermeintlichen neuen Körper von den genannten Chemikern zu hoch gefunden wurde.

Was dann den Methoxylgehalt dieses Körpers betrifft, so beruht derselbe nur auf der Beimengung eines Methyläthers, wie ja auch die Chrysophansäure aus dieser Rhabarbersorte, wenn sie nicht über ihr Acetylderivat gereinigt wurde, mit einem Methyläther behaftet erhalten wird.

Zum Vergleich führe ich auch die prozentische Zusammensetzung des Rhabarberons an:

	Berechnet für Rhabarberon, $C_{15}H_{10}O_5$:	Chrysopontin, $C_{16}H_{16}O_5$:
C	66,64	66,80 %
H	3,73	5,70 „
OCH_3	—	10,76 „.

	Gefunden: Tschirch u. Christofoletti:		Tschirch u. Edner:
C	66,97	66,65	66,66 %
H	5,78	5,65	5,00 „
OCH_3	1,54	1,68	— „.

So viel geht hieraus unter allen Umständen hervor, daß die von Tschirch und Christofoletti vorgeschlagene Formel nicht richtig ist, denn diese verlangt nicht 1,76 % Methoxyl, wie diese Chemiker angeben, sondern 10,76 %.

Als Bestandteile der Rhapontikwurzel oder der österreichischen Rhabarber wurden somit nachgewiesen:

Rhapontin, $C_{21}H_{24}O_9$, Anhydrorhapontigenin, $C_{15}H_{12}O_3$ (einmal), Isorhapontigenin, $C_{15}H_{14}O_4$, Chrysophansäure, $C_{15}H_{10}O_4$ (und Methyläther derselben?), Rhabarberon, $C_{15}H_{10}O_5$ (in Spuren), Chrysaron, $C_{15}H_{10}O_5$, und Methyläther desselben, Glykochrysaron, $C_{21}H_{20}O_{10}$, Gallussäure, $C_7H_6O_5$, und Rhapontsäure, $C_{17}H_{16}O_8$ oder $C_{21}H_{20}O_7$. Die Hydrolyse von zwei Fraktionen durch verdünnte Schwefelsäure berechtigt ferner zu der Annahme des Vorhandenseins von Chrysophanin und Glucogallin. Nicht konnten erhalten werden: Chrysopontin und Chrysorhapontin, von denen das erstere offenbar in der Hauptsache mit Rhabarberon übereinkommt, das letztere dagegen mit Chrysophansäure. Ferner nicht erhalten konnte werden ein Rhapontigenin im Sinne von Tschirch und

Christofoletti, dagegen wurde festgestellt, daß das Rhapontin bei der Hydrolyse in d-Glykose und Rhapontigenin gemäß der Gleichung:

$$C_{20}H_{24}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_4$$

zerfällt.

Das Rhapontin bildet ferner mit Essigsäureanhydrid, je nach den Umständen, Penta- oder Hexaacetylrhapontin, das Rhapontigenin Triacetylrhapontigenin. Sodann ist das Diacetylrhapontin von Tschirch und Christofoletti Hexaacetylrhapontin und deren angeblich Kristall-Essigsäure enthaltendes Diacetylrhapontigenin Triacetylrhapontigenin.

Feuerbach bei Stuttgart, Mitte Dezember 1907.

Studien über Substitutionsprodukte des p-Diamidodiphenylmethans und des p-Diamidodiphenyls;

von

Theodor Neumüller.

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

Da über Substitutionsprodukte der Acylderivate des p-Diamidodiphenylmethans und des p-Diamidodiphenyls wenig Angaben vorliegen, so erschien es hier interessant, den Einfluß von vorhandenen Substituenten auf neu eintretende kennen zu lernen.

Als Ausgangsprodukt diente im ersten Falle das technische p-Diamidodiphenylmethan der Farbwerke in Höchst a. M., vormals Meister, Lucius & Brüning, eine braune, krümlige Masse, aus welcher die Base durch Umkristallisieren aus heißem Wasser in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 88°—89° erhalten wurde.

Nach der Methode, welche Hausdörfer[1]) zur Darstellung des Phenylglycins anwendete, wurde versucht, den Rest der Monochloressigsäure in die beiden Amidogruppen einzuführen. Die Leichtigkeit, mit welcher primäre Diamine, z. B. Phenylendiamine auf Monochloressigsäure bezw. deren Ester einwirken, ließ es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß auch bei Diaminen des Diphenylmethans mit gleicher Leichtigkeit eine Einwirkung erfolgt.

Zimmermann und Knyriem[2]) gelang es, durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf die drei isomeren Phenylendiamine die entsprechenden drei Phenylendiglycindiäthylester darzustellen, nicht aber die freien Säuren. Bei der Einwirkung von 2 Mol. Monochloressigsäure auf ein Mol. Phenylendiamin erhielten sie lediglich das monochloressigsaure Salz der Base.

---

[1]) Ber. 22, 1799. [2]) Ber. 16, 515.

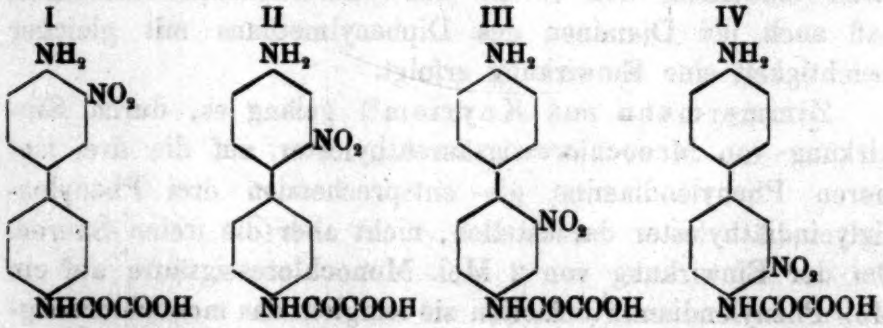
Ich ließ analog 2 Mol. Monochloressigsäure auf ein Mol. p-Diamidodiphenylmethan unter Zusatz von kristallisiertem Natriumacetat am Wasserbade einwirken, wobei lebhafte Essigsäureabspaltung eintrat und das 4,4′-Diphenylmethandiglycin fast quantitativ erhalten werden konnte.

Um zu sehen, ob die Nitrogruppen des Dinitrodiamidodiphenylmethans die Bildung eines Diglycins beeinflussen, wurde auch diese Nitrobase in den Kreis der Untersuchung gezogen. Das verwendete 3,3′-Dinitro-4,4′-Diamidodiphenylmethan wurde nach der Vorschrift von Gram[1]) durch Nitrieren von 4,4′-Diamidodiphenylmethan mit 2 Mol. Kalisalpeter in viel Schwefelsäure erhalten.

Auch diese Nitrobase lieferte durch Schmelzen mit 2 Mol. Monochloressigsäure bei gleichzeitigem Zusatz von Natriumacetat das entsprechende Dinitrodiphenylmethan-4,4′-diglycin.

Für die zweite Reihe der Untersuchungen diente als Ausgangsprodukt Benzidin, als Acylrest der Rest der Oxalsäure, bezw. Essigsäure. Die zuerst verwendete Oxaminsäure des Benzidins, durch Kochen von wäßriger Oxalsäure mit suspendiertem Benzidin dargestellt, ist in der Patentliteratur bekannt und bildet die Darstellung dieser Säure den Inhalt des D. R. P. Nr. 95060 Kl. 12 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie. in Elberfeld.[2])

Als Substituent wurde die Nitrogruppe gewählt und die Nitrierung der 4′-Amidodiphenyl-4-Oxaminsäure in viel Schwefelsäure mit einem Mol. Kalisalpeter unter Eiskühlung vorgenommen. Die Möglichkeiten des Eintrittes der Nitrogruppe seien durch die Formelbilder I—IV veranschaulicht.



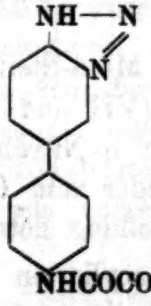
[1]) Ber. 25, 304.

[2]) Darstellung von Oxaminsäuren der Benzidinreihe.

Um nachzuweisen, in welche Stellung die Nitrogruppe in der erhaltenen Mononitro-4'-Amidodiphenyl-4-Oxaminsäure tritt, wurde letztere mit Schwefelsäure verseift; der sich in dunkelroten Nadeln abscheidende Körper erwies sich als identisch mit o-Nitrobenzidin.[1]) Da somit die Meta-Stellung der Nitrogruppe nicht in Betracht kommt, so bleiben zwei Möglichkeiten: Entweder ist die Nitrogruppe in Ortho-Stellung zur freien oder in Ortho-Stellung zur acylierten Amidogruppe getreten.

Um nachzuweisen, in welchen Kern die Nitrogruppe trat, wurde die erhaltene Mononitro-4'-amidodiphenyl-4-Oxaminsäure mit Zinn und Eisessig reduziert. Die Lösung gab eine kräftige Diazoreaktion. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde durch Einengen der Lösungen ein Produkt erhalten, welches sich an der Luft bräunte, keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigte, so daß angenommen werden konnte, daß kein einheitliches, sondern teilweise acetyliertes Produkt vorlag; doch sollen diese Base, sowie die Reduktionsprodukte der übrigen erhaltenen Nitroverbindungen den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

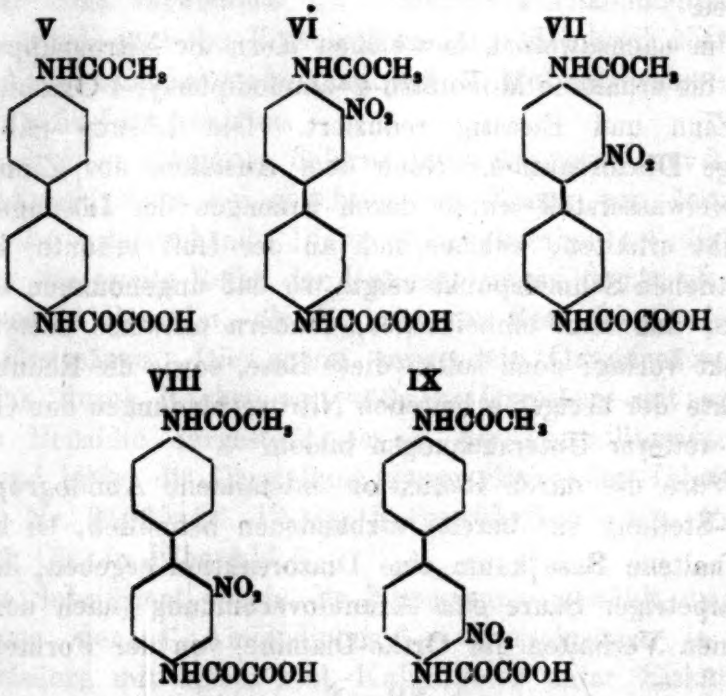
Wäre die durch Reduktion entstandene Amidogruppe in Ortho-Stellung zur bereits vorhandenen befindlich, so könnte die erhaltene Base kaum eine Diazoreaktion ergeben, da sich mit salpetriger Säure eine Azimidoverbindung (nach dem allgemeinen Verhalten der Ortho-Diamine) von der Formel



ergeben würde. Es bleibt daher die Möglichkeit, daß die Nitrogruppe in Ortho-Stellung zum Oxalsäurerest getreten ist und bei der Reduktion eine Diaminodiphenyloxaminsäure, vielleicht auch eine Anhydrobase entstanden ist.

[1]) Ber. 37, 2883.

Um zu sehen, welchen orientierenden Einfluß ein Acylrest in der freien Amidogruppe der Oxaminsäure auf die neueintretende Nitrogruppe ausübt, wurde sie in Eisessiglösung mit Essigsäureanhydrid acetyliert. In diese erhaltene 4'-Acetamidodiphenyl-4-Oxaminsäure wurde neuerdings eine Nitrogruppe eingeführt. Es ergeben sich wieder vier Möglichkeiten des Eintrittes der Nitrogruppe, veranschaulicht durch die Formelbilder VI bis IX.



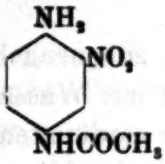
Die Möglichkeiten der Meta-Stellung der Nitrogruppe zu den Acylresten fallen weg (VII und VIII), da der erhaltene Nitrokörper beim Verseifen o-Nitrobenzidin gab. Es kann also die Nitrogruppe entweder zum Oxalsäurerest, oder zum Essigsäurerest in Ortho-Stellung getreten sein (VI und IX).

Das Verhalten der acylierten o-Nitrodiamine gegen schwach verseifende Agentien benutzte ich nun, um die Kernständigkeit der Nitrogruppe zu erfahren.

Bülow und Mann[1]) wiesen nach, daß beim Nitrodiacetparaphenylendiamin die in Ortho-Stellung zur Nitrogruppe

[1]) Ber. 30, 977,

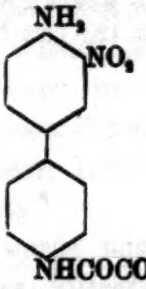
befindliche Acetamidogruppe ihren Acylrest leicht abspaltet und o-Nitroparamidoacetanilid von der Konstitution



entsteht.

Kocht man nun das durch Nitrieren der Acetyloxaminsäure erhaltene Produkt mit wäßrigem Ammoniak oder verdünnter Sodalösung, so wird der Acetylrest abgespalten, was an der kräftigen Diazoreaktion zu erkennen ist.

Es ist daher aller Wahrscheinlichkeit nach die Nitrogruppe in Ortho-Stellung zur Acetylamidogruppe getreten und die entstandene Verbindung, welche die Konstitution



haben müßte, zeigt sich auch in ihren Eigenschaften gegenüber der isomeren 4'-Amido-3-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure (IV) als gänzlich verschieden.

Um nachzuweisen, daß der durch Acetylierung der 4'-Amido-3-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure mit Essigsäureanhydrid erhaltene Körper (IX) von dem durch Nitrieren der 4'-Acetylamidodiphenyl-4-Oxaminsäure entstandenen isomeren Körper (VI) verschieden ist, wurde letzterer mit ihm verglichen und in seinen Eigenschaften von jenem als verschieden erkannt.

Spezieller Teil.

4,4'-Diphenylmethandiglycin.

10 g 4,4'-Diamidodiphenylmethan wurden mit 9,6 g Monochloressigsäure und 10 g kristallisiertem Natriumacetat auf

dem Wasserbade während einer Stunde geschmolzen. Es wird häufig umgeschwenkt und die erkaltete Masse mit Wasser versetzt.

Es scheidet sich eine zitronengelbe Masse aus, welche abgenutscht, durch Waschen mit Wasser von der Essigsäure befreit und aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkristallisiert, sich als flockige, kristallinische Masse ausschied.

Sie zeigt den Charakter einer Aminosäure und schmilzt sehr unscharf bei 175°.

In kaltem Wasser ist das Diglycin schwer, in heißem ziemlich leicht, in Alkohol leicht löslich; in Äther löst es sich fast nicht.

Die Substanz wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1676 g Substanz gaben 0,3982 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.
II. 0,1661 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 12° und 756 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_4N_2$:		Gefunden: I.	II.
C_{17} = 204	64,97	64,79	— %
H_{18} = 18	5,73	5,74	— „
O_4 = 64	20,35	—	— „
N_2 = 28	8,95	—	9,18 „
314	100,00.		

3,3'-Dinitro-4,4'-Diphenylmethandiglycin.

10 g 3,3'-Dinitro-4,4'-Diamidodiphenylmethan, 6,5 g Monochloressigsäure und 10 g kristallisiertes essigsaures Natron werden im Ölbade unter beständigem Rühren auf 150°—160° erwärmt. Die Schmelze färbt sich rotbraun, und es entweichen reichlich nach Essigsäure riechende Dämpfe. Nach halbstündigem Erwärmen wird die Schmelze mit Wasser ausgekocht, aus welchem sich beim Erkalten (die Nitrobase ist in Wasser unlöslich) das Diglycin in einer flockenartigen, kristallinischen Masse ausscheidet. Es bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, sehr kleine sternförmig gruppierte Nädelchen von zitronengelber Farbe.

Die Substanz zeigt so wie die frühere alle Eigenschaften einer Aminosäure; sie beginnt sich bei 130° zu bräunen und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 164°.

Dieses Diglycin löst sich leicht in heißem Wasser, in kaltem schwer, in Alkohol leicht auf; in Äther ist es fast unlöslich.

I. 0,1331 g Substanz gaben 0,2391 g CO_2 und 0,0444 g H_2O.
II. 0,2710 g Substanz gaben 33,4 ccm N bei 14° und 757 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_8N_4$:		Gefunden: I.	II.
C_{17} = 204	49,23	48,98	— %
H_{16} = 16	3,59	3,71	— „
O_8 = 128	32,82	—	— „
N_4 = 56	14,36	—	14,60 „.
404	100,00.		

3-Nitro-4'-Amidodiphenyl-4-Oxaminsäure.

Die als Ausgangsprodukt dienende 4'-Amidodiphenyl-4-Oxaminsäure wurde nach den Angaben des D. R. P. Nr. 95060 Kl. 12[1]) hergestellt; es wurden 50 g Benzidin mit 100 g Oxalsäure und 750 ccm Wasser in einer Birne mit angesetztem Rückflußkühler unter beständigem Rühren gekocht, bis eine gezogene Probe sich beim Erwärmen auf 70°—80° in Ammoniak vollkommen löste.

Die ganze Masse wurde nun in Ammoniak gelöst, über Asbest filtriert und das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert, wodurch die Oxaminsäure in Flocken ausfällt. Hierauf wurde sie durch Leinwand filtriert und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion des Waschwassers gewaschen.

Die Säure ist in Wasser fast unlöslich, mit Ammoniak bildet sie ein in der Wärme leicht, in der Kälte schwer lösliches Ammonsalz, das in silberglänzenden Nädelchen kristallisiert.

10 g der über das Ammonsalz gereinigten Säure, wurden in fein gepulvertem Zustande unter beständigem Rühren während 2—3 Stunden in 150 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, da sich die Substanz sehr langsam löst.

Bei einer Temperatur von −5° bis −10° wurde hierauf eine Lösung von 3,9 g Kalisalpeter in wenig konzentrierter Schwefelsäure einfließen gelassen und nach einiger Zeit das ganze Gemisch unter Rühren in Eiswasser gegossen.

[1]) Der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Cie. in Elberfeld.

Die sich ausscheidenden braunroten Flocken liefern beim öfteren Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol eine chromrote kristallinische Masse, die aus absolutem Alkohol kleine Kristallkörner ergab, deren Schmelzpunkt über 250° liegt.

Sie löst sich in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht, und ist in Äther unlöslich.

I. 0,1601 g Substanz gaben 0,3271 g CO_2 und 0,0549 g H_2O.
II. 0,1802 g Substanz gaben 22,0 ccm N bei 15° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_5$:			Gefunden: I.	II.
C_{14}	= 168	55,83	55,71	— %
H_{11}	= 11	3,65	3,81	— „
N_3	= 42	13,95	—	14,16 „
O_5	= 80	26,57	—	— „.
	301	100,00.		

4'-Acetylamido-3-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure.

3 g 3-Nitro-4'-Amidodiphenyl-4-Oxaminsäure wurden mit 3 g Essigsäureanhydrid und 20 g Eisessig am Rückflußkühler gekocht, bis eine gezogene Probe keine Diazoreaktion mehr ergab.

Die Reaktionsmasse wurde in viel Wasser gegossen und das Ausgeschiedene aus stark verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Aus verdünntem Alkohol bekommt man gelatinöse Ausscheidungen, welche sich sehr schlecht filtrieren lassen. Diese Säure bildet eine orangerote kristallinische Masse, deren Schmelzpunkt über 250° liegt.

Sie ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Aceton, schwer hingegen in kaltem Wasser, in kalter verdünnter Essigsäure und in Äther.

I. 0,1898 g Substanz gaben 0,3912 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.
II. 0,1623 g Substanz gaben 17 ccm N bei 10° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_6N_3$:			Gefunden: I.	II.
C_{16}	= 192	55,97	56,21	— %
H_{13}	= 13	3,79	3,56	— „
O_6	= 96	28,00	—	— „
N_3	= 42	12,24	—	12,44 „.
	343	100,00.		

4'-Acetylamidodiphenyl-4-Oxaminsäure.

10 g 4'-Amidodiphenyl-4-Oxaminsäure, 8 g Essigsäureanhydrid und 40 g Eisessig wurden unter Rückflußkühlung erhitzt, bis eine gezogene Probe keine Diazoreaktion mehr gab.

Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen und aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Die Säure scheidet sich in radial gestellten weißen Nädelchen ab, deren Schmelzpunkt über 250° liegt.

Sie löst sich leicht in heißer, stark verdünnter Essigsäure, in der Kälte fast nicht; sie ist schwer löslich in Alkohol, jedoch unlöslich in Äther.

I. 0,1456 g Substanz gaben 0,3451 g CO_2 und 0,0591 g H_2O.
II. 0,1535 g Substanz gaben 12,8 ccm N bei 18° und 745 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden: I.	II.
C_{16} = 192	64,43	64,64	— %
H_{14} = 14	4,69	4,51	— „
O_4 = 64	21,49	—	— „
N_2 = 28	9,39	—	9,59 „.
298	100,00.		

Calciumsalz der 4'-Acetylamidodiphenyl-4-Oxaminsäure.

2 g 4'-Acetylamidodiphenyl-4-Oxaminsäure wurden mit 2 g Calciumcarbonat in 300 ccm 10prozent. Alkohol suspendiert und zum Sieden erwärmt. Nach kurzer Zeit scheiden sich beim Erkalten kleine weiße Nadeln des Salzes aus.

0,2134 g Substanz gaben 0,0195 g CaO.

	Berechnet für $C_{32}H_{26}O_8N_4Ca$:	Gefunden:
Ca	6,31	6,52 %.

4'-Acetylamido-3'-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure.

5 g 4'-Acetylamidodiphenyl-4-Oxaminsäure wurden unter Rühren nach und nach in 50 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, hierauf die Lösung auf eine Temperatur von — 5° bis — 10° gebracht und eine Lösung von 1,7 g Kalisalpeter in konzentrierter Schwefelsäure zutropfen gelassen.

Man läßt das Gemisch noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und gießt sodann das Reaktionsprodukt unter Rühren in viel Eiswasser, aus dem es sich in braunroten Flocken abscheidet. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser bekommt man diese Säure als hellorangerote kristallinische Masse.

Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bildet sie mikrokristallinische Körner vom Schmelzp. 155°.

Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht, in Alkohol leicht und in Äther schwer löslich.

I. 0,1181 g Substanz gaben 0,2430 g CO_2 und 0,0419 g H_2O.
II. 0,1782 g Substanz gaben 18,6 ccm N bei 12° und 756 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_6N_3$:			Gefunden: I.	II.
C_{16} = 192	55,97		56,11	— %
H_{13} = 13	3,79		3,94	— „
O_6 = 96	28,00		—	— „
N_3 = 42	12,24		—	12,44 „.
343	100,00.			

4'-Amido-3'-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure.

2 g 4'-Acetylamido-3'-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure wurden mit 100 ccm konzentrierter Ammoniaklösung gekocht, bis der größte Teil der Säure sich mit dunkelroter Farbe gelöst hatte. Hierauf wurde filtriert und der nicht gelöste Teil neuerdings mit Ammoniak gekocht. Durch Ansäuern konnte die Säure in orangefarbigen, haarfeinen, gebogenen Nädelchen vom Schmelzp. 206° erhalten werden.

Die Säure löst sich äußerst schwer in Wasser, ist in kaltem verdünntem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich, in Äther etwas löslich.

I. 0,1742 g Substanz gaben 0,3556 g CO_2 und 0,0576 g H_2O.
II. 0,2675 g Substanz gaben 32,6 ccm N bei 14° und 737 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_5N_3$:			Gefunden: I.	II.
C_{14} = 168	55,83		55,67	— %
H_{11} = 11	3,65		3,69	— „
O_5 = 80	26,57		—	— „
N_3 = 42	13,95		—	14,06 „.
301	100,00.			

o-Nitrobenzidin
aus 4'-Amido-3-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure und aus 4'-Acetylamido-3'-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure.

2 g 4'-Amido-3-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure wurden in einem Kölbchen mit 50 ccm 50prozent. Schwefelsäure unter Rückflußkühlung verseift. Hierauf mit viel Wasser verdünnt, erwärmt und Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt. Beim Erkalten scheiden sich allmählich purpurrote glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 190° aus, die sich als o-Nitrobenzidin erwiesen.

In gleicher Weise wurde bei der Verseifung der 4'-Acetylamido-3'-Nitrodiphenyl-4-Oxaminsäure verfahren.

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Wilhelm Suida meinen verbindlichsten Dank für sein freundliches Entgegenkommen auszusprechen.

Beiträge zur synthetischen Darstellung eines 1,2-Cumarans;

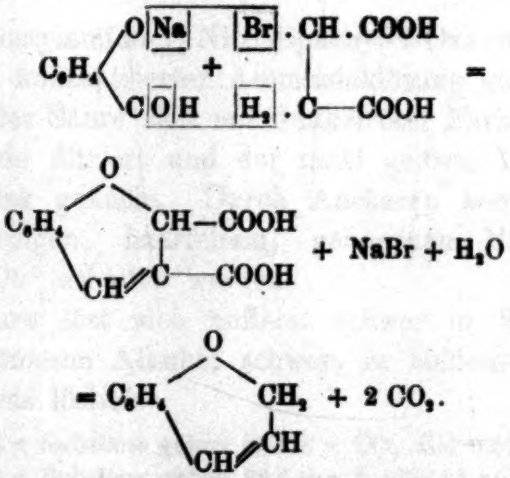
von

Maximilian Helbig.

Im Anschluß an die in meiner Dissertation[1]) niedergelegten Arbeiten suchte ich in den Jahren 1900 und 1901 synthetisch zu einem 1,2-Cumaran zu gelangen.

Obwohl die Arbeit nicht den gewünschten Abschluß erhielt, möchte ich die erhaltenen Resultate veröffentlichen, da meine derzeitige Tätigkeit eine Fortsetzung unmöglich erscheinen läßt.

Ich versuchte zunächst eine Einwirkung von Monobrombernsteinsäure auf Natriumsalicylaldehyd nach folgender Gleichung:



Die Monobrombernsteinsäure zeigte sich jedoch äußerst unbeständig, sie ging selbst bei vorsichtigster Anwendung in Fumarsäure über, bevor eine Verkuppelung eintrat. Zur

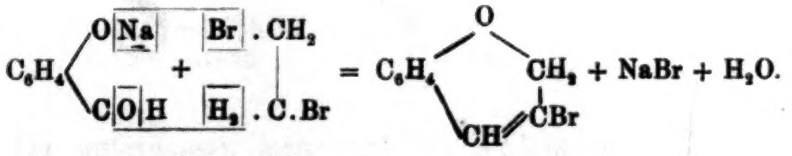
---

[1]) Beiträge zur Kondensation aromat. o-Aldehydophenoxyderivate, Rostock 1899.

Darstellung des Natriumsalicylaldehyds

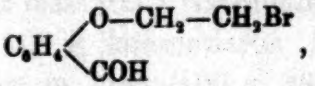
verwandte ich folgendes verbesserte Verfahren: Man löst den Salicylaldehyd in dreifacher Menge wasserfreien Alkohols, setzt tropfenweise und unter gehörigem Umrühren äquivalente Mengen Natrium in völlig erkalteter Lösung absoluten Alkohols zu und saugt sofort mit kräftiger Saugpumpe über Glaswolle ab, wäscht 5mal hintereinander mit absolutem Alkohol und 3mal mit wasserfreiem Äther nach und trocknet zwischen Fließpapier im Schwefelsäureexsikkator zu Ende. Ausbeute: 80—85 % vom Salicylaldehyd, dessen ausgewaschenen Rest man leicht durch Abdampfen der Lösungsmittel und Übertreiben des Aldehyds im Dampfstrom zurückgewinnt.

Versuche zur Darstellung eines 3-Br, 1,2-Cumarans nach folgender Gleichung:



Eine Bindung der Atomkomplexe in diesem Sinne trat jedoch trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel und Variationen in Kondensationsmittel, Temperatur, Druck usw. nicht ein. Nach Vorländers[1]) Anschauungen wäre eine Verkuppelung überhaupt auch nicht möglich gewesen. Dagegen ließ sich ein Zwischenprodukt,

Salicylaldehydbromäthyläther,



bei 6stündigem Erhitzen im Rohr auf 130°—140° in guter Ausbeute erhalten. Im Vakuum rektifiziert, ging das Produkt

[1]) Vorländer, Ber. 35, 2309 u. 4142.

bei 11—12 mm Druck und 184° über. Es erstarrt sofort in weißen Kristallen vom Schmelzp. 52°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Alkohol. Mit Eisenchlorid tritt Rotfärbung ein.

0,5458 g Substanz ergaben 0,9367 g CO_2 und 0,2117 g H_2O.
0,3155 g Substanz ergaben 0,2574 g AgBr.

	Berechnet für $C_9H_9O_2Br$:	Gefunden:
C	47,17	46,85 %
H	3,93	4,31 „
Br	34,93	34,71 „.

Das Phenylhydrazon wurde aus essigsaurer Lösung in gelben Nadeln vom Schmelzp. 114° erhalten.

0,1322 g Substanz gaben 9,7 ccm N bei 12° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}OBrN_2$:	Gefunden:
N	8,78	8,73 %.

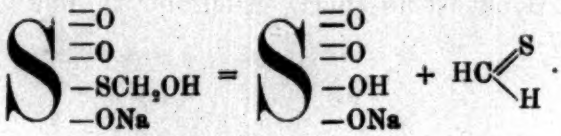
Karlsruhe, 8. Januar 1908. Bodenkundl. Laboratorium der Technischen Hochschule.

Zur Bildung geschwefelter Aldehyde;

von

L. Vanino.

Vor einigen Jahren veröffentlichte ich eine neue Bildungsweise von Trithioformaldehyd. Zu seiner Darstellung benutzte ich als Ausgangsmaterial Natriumthiosulfat, Formaldehyd und verdünnte Salzsäure. Die Bildungsweise führte ich damals auf die intermediäre Entstehung von Natriumoxymethylenthiosulfat zurück, aus welchem dann durch Spaltung Trithioformaldehyd nach folgendem Formelbild entsteht.



Da unterdessen sich auch O. Schmidt[1]) mit diesem Gegenstand beschäftigt, möchte ich nicht unterlassen, auf eine Beobachtung hinzuweisen, die ich schon vor einigen Monaten zum Patent[2]) anmeldete. Arbeitet man nämlich in verdünnter Lösung, so vollzieht sich die Bildung in der Hitze, wie ich damals mitteilte, in etwa $1^1/_2$ Stunden. Ganz anders ist der Verlauf, wenn man in sehr konzentrierter Lösung arbeitet. Nimmt man nämlich Natriumthiosulfat in konzentriertester Lösung, etwa 40 prozent. Formalin und starke Salzsäure, so erfolgt die Bildung geschwefelter Produkte in kürzester Zeit. Zur Darstellung wiegt man 100 g Natriumthiosulfat ab, schmilzt diese, versetzt mit 100 g konzentierter Formalinlösung und gießt diese Mischung in etwa 100 g 38 prozent. Salzsäure. Sofort scheidet sich ein weißer Körper ab, der zu einem Magma

[1]) O. Schmidt, Ber. 1906, S. 2413 u. Ber. 1907, S. 865.
[2]) Die Auslage des Patentes ist inzwischen erfolgt.

erstarrt. Saugt man dieses Magma ab und wäscht mit Wasser aus, so enthält das Filtrat die anorganischen Salze und zwar Chlorid und Sulfat. Die Substanz aus Benzol umkristallisiert, zeigt den Schmelzpunkt des Thioforms 218°. Eisessig hat sich ebenfalls als zweckmäßiges Kristallisationsmittel erwiesen.

Nimmt man diese Reaktion in ähnlicher Weise unter Kühlung bei anderen Aldehyden vor, so zeigte sich ebenfalls, daß eine Schwefelung gelingt. So liefert z. B. der Paraldehyd einen Körper, dessen Verbrennung auf geschwefelten Aldehyd schließen läßt.

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,46	40,00 %
H	7,00	6,66 „ .

Die Substanz löst sich in Alkohol, Ligroïn, Methylalkohol. Der Schmelzpunkt ist unscharf. Auch der gewöhnliche Aldehyd reagiert.

Über Sulfamide der p-Amidobenzolsulfonsäure;

von

P. Gelmo.

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.)

A. Allgemeiner Teil.

Durch die im Jahre 1906 ausgeführte Arbeit von G. Schroeter[1]): „Über Acylierung von Anilinsulfonsäuren", und seine anschließenden Untersuchungen über die Einwirkung der Chloride dieser Sulfonsäuren auf Diazoniumsalze angeregt, beschloß ich, die Einwirkung von Acetsulfanilsäurechlorid auf Ammoniak, sowie auf verschiedene primäre Amine der aromatischen Reihe einer Untersuchung zu unterziehen und hierauf das Verhalten der so erhaltenen Acetsulfamide gegenüber verseifenden Reagentien näher zu studieren.

G. Schroeter hatte in seiner eingangs erwähnten Arbeit nur die Einwirkung von Acetsulfanilsäurechlorid auf Natriumalkoholat, sowie auf Phenetidin versucht, welche in dem einen Falle den Acetsulfanilsäureäthylester, in dem zweiten Falle das Acetsulfanilsäurephenitidid ergab. Eine Entacetylierung dieser Substanzen wurde nicht versucht.

Als Ausgangsmaterial zu folgender Arbeit diente Sulfanilsäure, welche zunächst in das Natriumsalz übergeführt wurde. Hierauf wurde dasselbe nach dem von G. Schroeter in der bereits zitierten Arbeit angegebenen Wege, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in das acetylsulfanilsaure Natrium übergeführt, welches bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid das Acetylsulfanilsäurechlorid lieferte.

Dieses Chlorid wurde nun mit Ammoniak, Anilin, den drei isomeren Toluidinen, sowie mit α- und β-Naphthylamin in

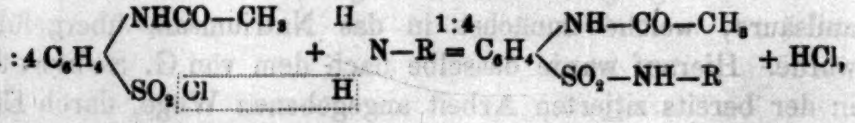
[1]) Ber. 39, 1559.

Reaktion gebracht. In allen Fällen resultierten die entsprechenden Acetsulfamide, welche dann einer Behandlung mit verseifenden Reagentien unterworfen, die jeweiligen Sulfanilsäureamide ergaben. Bei dieser Verseifung der Acetsulfamide konnten nun bei Verwendung verschieden stark verseifend wirkender Reagentien auch dementsprechend verschiedene Spaltungsprodukte erzielt werden. Und zwar ergab verdünntes Ammoniak sowohl bei der Einwirkung in der Kälte, als auch beim Kochen nur eine ganz geringe aufseifende Wirkung. Verdünnte Salzsäure ($d = 1{,}08$), sowie verdünnte Alkalien wirkten bei gewöhnlicher Temperatur fast nicht, ergaben jedoch beim längeren Kochen eine glatte Spaltung des jeweiligen Acetsulfanilsäureanilides in Essigsäure und das entsprechende Sulfanilsäureamid.

Konzentrierte Säuren, besonders Schwefelsäure ($d = 1{,}800$) und auch starke Lösungen von Ätzalkalien (1 : 1) führten bei ihrer Einwirkung in der Hitze zu einer vollständigen Spaltung der Acetylsulfanilsäureamide in Essigsäure, Sulfanilsäure und in das jeweilige Amin. Was nun die Beständigkeit der Acetsulfanilsäureamide gegenüber den genannten Verseifungsmitteln betrifft, so ist das Acetsulfanilsäureamid am leichtesten spaltbar, während die Acetsulfanilsäurenaphthidide am schwersten spaltbar sind.

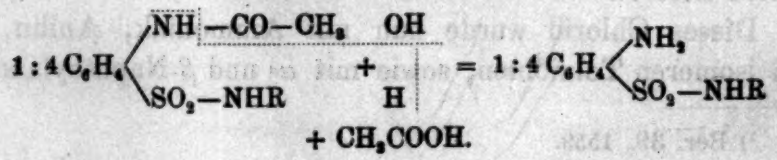
Die in dieser Arbeit in Betracht kommenden Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

a) Einwirkung von Acetsulfanilsäurechlorid auf primäre Amine.

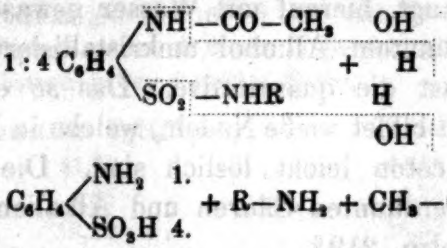


wobei R ein Arylrest ist.

b) Einwirkung von schwachen Verseifungsmitteln auf die Acetsulfanilsäureamide.



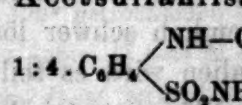
c) Einwirkung von starken Verseifungsmitteln auf die Acetsulfanilsäureamide.



Im allgemeinen stellen sowohl die Acetsulfanilsäureamide, als auch die Sulfanilsäureamide schön kristallisierte und beständige Körper vor, welche infolge der enthaltenden Imidogruppe löslich in Alkalien sind und Nitrosoderivate geben. Jene Derivate, welche auch eine freie Amidogruppe besitzen, liefern schön kristallisierte Chlorhydrate, wobei jedoch nur die am Kern des Sulfanilsäurerestes stehende Amidogruppe die salzbildende ist; außerdem geben diese Verbindungen auch Diazoniumverbindungen, welche mit verschiedenen Farbstoffkomponenten zusammengebracht, Azofarbstoffe zu bilden imstande sind. Allgemein zeigen die auf diese Weise erhaltenen Azofarbstoffe sehr ähnliche Eigenschaften mit jenen Azofarbstoffen (Farbe, schwere Löslichkeit in Wasser), welche Sulfanilsäure in ihrem Komplex enthalten (z. B. wie Orange II, Orange I usw.). Auch in den Kristallisationsformen tritt bei sämtlichen Substanzen eine bestimmte Analogie zutage. Die Acetylsulfanilsäureamide kristallisieren stets in großen, stark glänzenden Blättchen, während die entsprechenden freien Basen, die Sulfanilsäureamide, durchwegs schöne Prismen, bezw. nadelförmige Kristalle bilden.

B. Spezieller Teil.

1. Acetsulfanilsäureamid,



10 g trockenes Acetylsulfanilsäurechlorid werden mit wäßrigem Ammoniak ($d = 0{,}94$) im Überschuß versetzt und gut

durchgemischt, wobei starke Erwärmung eintritt, und hierauf noch eine halbe Stunde lang stehen gelassen. Die Reaktionsmasse wird nun abgesaugt, hierauf mit Wasser gewaschen, und kann sofort aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Die Ausbeute ist fast die quantitative. Das so erhaltene Acetsulfanilsäureamid bildet weiße Nadeln, welche in heißem Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich sind. Die Substanz löst sich ferner in verdünnten Säuren und Alkalien glatt auf und zeigt den Schmelzp. 219°.

Bei vorsichtiger Verseifung mit verdünnter Salzsäure liefert sie die entsprechende Base, das Acetsulfanilsäureamid.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1205 g Substanz gaben 0,1979 g CO_2 und 0,0512 g H_2O.
0,4312 g Substanz gaben 47,9 ccm N bei 12° und 754 mm.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2SO_3$:	Gefunden:
C	44,86	44,79 %
H	4,67	4,71 „
N	13,08	13,11 „
S	14,95	— „
O	22,44	— „
	100,00 %.	

2. Sulfanilsäureamid,

$$1:4.\ C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_2—NH_2\end{cases}.$$

5 g Acetsulfanilsäureamid wurden mit 30 ccm verdünnter Salzsäure ($d = 1{,}08$) eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, hierauf abgekühlt, wobei sich das Chlorhydrat der Base in schönen Nadeln abschied. Die Kristalle wurden in Wasser gelöst, und aus der Lösung die Base durch möglichst genaues Neutralisieren mit Soda abgeschieden und schließlich durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten. Das resultierende Sulfanilsäureamid bildet weiße Blättchen, welche in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Äther löslich sind. Durch Salzsäure bildet es sofort ein in konzentrierter Salzsäure ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat. Durch ganz schwache Alkalien wird es teilweise schon in der Kälte, jedoch leicht in der Wärme unter Ammoniakabspaltung und Bildung von sulfanilsaurem Alkali zerlegt. Gegenüber Säuren ist jedoch das Sulfamid recht stabil.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 163°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1066 g Substanz gaben 0,1637 g CO_2 und 0,0454 g H_2O.
0,3513 g Substanz gaben 48,6 ccm N bei 14° und 754 mm.
0,4620 g Substanz gaben 0,6199 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_8N_2SO_2$:	Gefunden:
C	41,86	41,88 %
H	4,65	4,73 „
N	16,28	16,33 „
S	18,60	18,42 „
O	18,61	18,64 „
	100,00	100,00 %.

3. Acetsulfanilsäureanilid,

$$1:4.\ C_6H_4\begin{cases}NH-CO-CH_3\\SO_2-NH-C_6H_5\end{cases}.$$

10 g Acetsulfanilsäurechlorid wurden mit ca. 10 g Anilin zusammengerührt, wobei eine ziemliche Temperatursteigerung des Reaktionsgemisches stattfindet. Schließlich wird die Masse noch eine halbe Stunde lang am Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlenlassen durch inniges Verreiben mit verdünnter Salzsäure der größte Teil des überschüssigen Anilins entfernt. Man erhält so eine weiße kristallinische Masse, welche aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, in großen, stark glänzenden Blättchen zu erhalten ist. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton, Methylalkohol, und zeigt den Schmelzpunkt von 214°. Bei der Verseifung mit verdünnter Salzsäure erhält man Sulfanilsäureanilid, durch konzentrierte Schwefelsäure in der Wärme erfolgt vollkommene Spaltung in Sulfanilsäure, Essigsäure und Anilin.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,2043 g Substanz gaben 17 ccm N bei 14° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2SO_3$:	Gefunden:
N	9,65	9,72 %.

4. Sulfanilsäureanilid,

$$1:4.\ C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_2-NH-C_6H_5\end{cases}.$$

Ca. 5 g Acetsulfanilsäureanilid wurden durch Kochen unter Rückfluß mit 30 ccm verdünnter Salzsäure ($d = 1{,}08$) verseift. In dem Maße, als Essigsäure abgespalten wurde, ging die Substanz allmählich in Lösung. Beim folgenden Erkaltenlassen der salzsauren Lösung schied sich das Chlorhydrat der Base in schönen weißen Nadeln aus, welches hierauf durch Erwärmen mit Sodalösung in das freie Sulfanilsäureanilid übergeführt wurde. Das so erhaltene Produkt bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, kleine breite Nadeln, welche in Wasser unlöslich, hingegen in warmem Alkohol, Methylalkohol, Aceton leicht löslich sind. Die Substanz zeigt den Schmelzp. 200°. Sulfanilsäureanilid zeigt sowohl den Charakter eines aromatischen Sulfamides, als auch den eines primären aromatischen Amines, indem es mit Säuren schön kristallisierende Salze bildet, und infolge der enthaltenden Iminogruppe, welche an der SO_2-Gruppe gebunden ist, vollkommen in Alkalien löslich ist. Die Substanz liefert ferner ein Nitrosoderivat, sowie auch Diazoniumsalze.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1582 g Substanz gaben 0,3258 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.
0,3018 g Substanz gaben 28,6 ccm N bei 14° und 760 mm.
0,4130 g Substanz gaben 0,3849 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2S$:	Gefunden:
C	58,07	58,00 %
H	4,84	4,90 „
N	11,29	11,28 „
S	12,90	12,78 „
O	12,90	13,04 „
	100,00	100,00 %.

5. Acetsulfanilsäure-o-toluidid,

$$1:4.\ C_6H_4\begin{cases}NH-CO-CH_3\\SO_2-NH-\underset{2}{C_6H_4}-\underset{1}{CH_3}\end{cases}.$$

10 g Acetsulfanilsäurechlorid wurden mit 8 g o-Toluidin verrührt, wobei wieder eine ziemliche starke Temperatur-

erhöhung eintrat; nach einstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade wurde dasselbe mit ganz verdünnter Salzsäure gewaschen, um überschüssiges o-Toluidin zu entfernen, und schließlich wurde das erhaltene Produkt aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkristallisiert. Die Ausbeute ist fast die berechnete. Dabei konnte beobachtet werden, daß, je nach der Konzentration der Lösung, das Acetsulfanilsäure-o-toluidid sich in verschiedenen Kristallformen abschied, und zwar aus konzentrierten Lösungen stets in langen unregelmäßigen Prismen, während aus verdünnten Lösungen große, stark glänzende Blätter erhalten werden. Die Substanz löst sich nicht in Wasser, Äther oder Benzol, hingegen leicht in warmem Alkohol, Methylalkohol und Aceton. Bei der Verseifung mit verdünnter Salzsäure liefert sie Sulfanilsäure-o-toluidid, hingegen bei der Behandlung mit starken Verseifungsmitteln Essigsäure, Sulfanilsäure und o-Toluidin. Das Produkt schmilzt bei 236°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,2360 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 13° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_3S$:	Gefunden:
N	9,21	9,31 %.

6. Sulfanilsäure-o-toluidid,

$$1:4.\,C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ SO_2-NHC_6H_4-CH_3 \end{cases}.$$
$$\qquad\qquad 1 \;:\; 2$$

Ca. 5 g Acetsulfanilsäure-o-toluidid wurden eine Stunde lang am Rückflußkühler mit ca. 30 ccm verdünnter Salzsäure ($d = 1{,}08$) gekocht, bis das ganze Produkt in Lösung gegangen war; hierauf wurde erkalten gelassen und das hierbei in schönen Nadeln ausgeschiedene Chlorhydrat der Base nach dem Absaugen mit verdünnter Sodalösung in der Wärme zerlegt. Die hierbei sich abscheidende Base wurde schließlich aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Sie stellt so kleine weiße glänzende Nadeln vor, welche in Wasser nicht, in Äther und Benzol nur schwer, hingegen leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform löslich sind. Das Sulfanilsäure-o-toluidid löst sich ferner glatt in verdünnten Säuren und bildet schön kristallisierende Salze; es löst sich auch in Alkalien. Mit Natrium-

nitrit und Salzsäure gibt es ein Nitrosoprodukt, und ist auch imstande, Diazoniumverbindungen zu liefern, welche mit Phenolen, Naphtholen, sowie Naphtholsulfonsäuren meist orangerote, in Wasser ziemlich schwer lösliche Azofarbstoffe liefern.

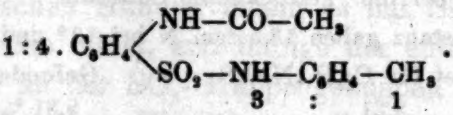
Die Substanz zeigt den Schmelzpunkt von 132°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1174 g Substanz gaben 0,2561 g CO_2 und 0,0571 g H_2O.
0,4120 g Substanz gaben 37,9 ccm N bei 14° und 746 mm.
0,5121 g Substanz gaben 0,4515 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_3S$:	Gefunden:
C	59,54	59,49 %
H	5,34	5,40 „
N	10,69	10,74 „
S	12,21	12,11 „
O	12,22	12,26 „
	100,00	100,00 %.

7. Acetsulfanilsäure-m-toluidid,



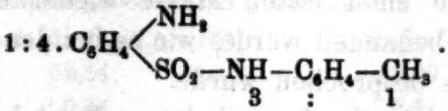
10 g Acetsulfanilsäurechlorid wurden mit 8 g m-Toluidin vermischt, und genau in derselben Weise weiter behandelt, wie dies bereits zweimal schon bei den entsprechenden Anilin- und o-Toluidinderivaten erwähnt wurde. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol resultierte das Acetsulfanilsäure-m-toluidid in großen weißen perlmutterglänzenden Blättern, welche in Wasser, Äther, Benzol und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, jedoch in Alkohol und Aceton leicht löslich sind. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure ($d = 1{,}08$) bildet sich das Sulfanilsäure-m-toluidid, während bei Einwirkung konzentrierter Säuren in der Kochhitze wieder die vollkommene Spaltung in Essigsäure, Sulfanilsäure und m-Toluidin erfolgt. Das Produkt zeigt einen Schmelzpunkt von 205°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,3210 g Substanz gaben 25,4 ccm N bei 14° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2SO_3$:	Gefunden:
N	9,21	9,28 %.

8. Sulfanilsäure-m-toluidid,



Ca. 5 g Acetsulfanilsäure-m-toluidid wurden mit 30 ccm verdünnter Salzsäure ($d = 1{,}08$) eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Hierauf wurde erkalten gelassen, wobei sich das Chlorhydrat der Basis in langen weißen Nadeln abschied, welches dann durch Behandlung mit warmer Sodalösung zerlegt wurde. Die so erhaltene freie Base wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt und bildet schöne weiße Nadeln, welche bei 135° schmelzen.

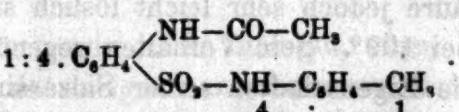
Das Sulfanilsäure-m-toluidid ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Toluol, hingegen leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton. Sein Verhalten zeigt vollkommene Ähnlichkeit mit jenem der entsprechenden Anilin- und o-Toluidinderivate. Sein Chlorhydrat kristallisiert in langen weißen Nadeln und ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1244 g Substanz gaben 0,2711 g CO_2 und 0,0589 g H_2O.
0,2120 g Substanz gaben 19,3 ccm N bei 14° und 956 mm.
0,4121 g Substanz gaben 0,3622 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2SO_2$:	Gefunden:
C	59,54	59,43 %
H	5,34	5,26 „
N	10,69	10,80 „
S	12,21	12,07 „
O	12,22	12,44 „
	100,00	100,00 %.

9. Acetsulfanilsäure-p-toluidid,



10 g Acetsulfanilsäurechlorid wurden mit ca. 8 g p-Toluidin gut vermischt; das Gemenge beginnt sich alsbald zu erwärmen und wird vollkommen flüssig. Man läßt hierauf das Reaktions-

gemisch noch eine halbe Stunde lang am Wasserbade, wobei es allmählich zu einer festen Masse wieder erstarrt, welche dann weiter so behandelt wurde, wie es bei den entsprechenden Körpern bereits besprochen wurde.

Schließlich wurde das erhaltene Produkt wieder durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Das nun so erhaltene Acetsulfanilsäure-p-toluidid bildet kleine weiße, unregelmäßige Blättchen, welche in Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol, Aceton, Methylalkohol leicht löslich sind. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Substanz schmilzt bei 209°. Durch schwache Verseifungsmittel erhält man aus dem genannten Acetylprodukt die entsprechende freie Base, das Sulfanilsäure-p-toluidid, während bei Anwendung energisch wirkender Reagentien eine vollkommene Spaltung des Acetylsulfanilsäure-p-toluidids zu Essigsäure, Sulfanilsäure und p-Toluidin bewirkt werden konnte.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,5146 g Substanz gaben 40,8 ccm N bei 14° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2SO_3$:	Gefunden:
N	9,21	9,27 %.

10. Sulfanilsäure-p-toluidid,

$$1:4.\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ SO_2-\underset{4}{NH}-\underset{:}{C_6H_4}-\underset{1}{CH_3}\end{cases}.$$

Diese Substanz wurde aus dem Acetsulfanilsäure-p-toluidid durch Verseifung mit verdünnter Salzsäure ($d = 1{,}08$) in derselben Weise erhalten, wie es bereits bei der Darstellung der entsprechenden anderen Basen angegeben wurde. Das aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Produkt bildet lange weiße, vollkommen regelmäßig ausgebildete Nadeln, welche in Wasser und Äther fast unlöslich, in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigsäure jedoch sehr leicht löslich sind. Das Produkt schmilzt bei 109°. Sein Verhalten gegenüber salpetriger Säure, sowie die Eigenschaften seiner Salze sind vollkommen analog denjenigen der Produkte, welche aus Ortho- und Metatoluidin gewonnen wurden.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1165 g Substanz gaben 0,2546 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.

0,4851 g Substanz gaben 39,6 ccm N bei 14° und 750 mm.
0,5321 g Substanz gaben 0,4687 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2SO_2$:	Gefunden:
C	59,54	59,60 %
H	5,84	5,41 „
N	10,69	10,69 „
S	12,21	12,09 „
O	12,22	12,21 „
	100,00	100,00 %.

Darstellung der Sulfanilsäurenaphthidide.

Die bisher nun angewandte Methode zur Herstellung von Sulfamiden aus Acetsulfanilsäurechlorid und Aminen durch einfaches Vermischen der beiden genannten Substanzen, wobei von selbst die gewünschte Reaktion unter Wärmeentwicklung begann, führte nun bei der Einwirkung von α-Naphthylamin wohl noch zur Bildung eines Reaktionsproduktes, jedoch in bedeutend minderer Ausbeute; auch mußte hierbei die Reaktion von allem Anfang an schon durch Erwärmen eingeleitet bezw. unterstützt werden. Bei der Einwirkung von Acetsulfanilsäurechlorid auf β-Naphthylamin konnte überhaupt auf diese Weise, selbst beim Erwärmen, keine Einwirkung erzielt werden.

Es mußte nun ein Mittel gefunden werden, um die Einwirkung der beiden genannten Substanzen aufeinander zu erleichtern, was sich in Form eines Lösungsmittels, und zwar am besten Alkohol, ermöglichen ließ. Es wurde nun jeweilen sowohl das Acetsulfanilsäurechlorid, als auch das Naphthylamin in möglichst wenig Alkohol gelöst und die Lösungen kalt miteinander gemischt, wobei bereits eine teilweise Ausscheidung des Reaktionsproduktes stattfand. Hierauf wurde das Ganze noch ca. eine halbe Stunde lang am Wasserbade gehalten und durch Verdünnen mit Wasser das Reaktionsprodukt abgeschieden.

Von vorne herein ist es hier gut, einen Überschuß Amin zu vermeiden, da selbiger nur schwer aus der Reaktionsmasse zu entfernen ist. Letztere wird schließlich nach dem Abscheiden noch mit ganz verdünnter Salzsäure gewaschen und mehrmals aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die Ausbeuten betrugen fast 90 % der Theorie·

11. Acetsulfanilsäure-α-naphthidid,

$$1:4.\,C_6H_4\begin{cases}NH-CO-CH_3\\ SO_2-NH-C_{10}H_7\\ \qquad -\alpha\end{cases}.$$

Das, wie vorher beschrieben, aus 10 g Acetsulfanilsäurechlorid und der nötigen Menge α-Naphthylamin bei Gegenwart von Alkohol hergestellte Acetsulfanilsäure-α-naphthidid bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schöne blaß rosa Blättchen, welche in Wasser, Äther und Benzol unlöslich, in Alkohol, Aceton und Methylalkohol jedoch leicht löslich sind. Das Produkt zeigt den Schmelzpunkt von 215°. Bei der Verseifung mit verdünnter Salzsäure ($d = 1{,}08$) liefert es die entsprechende freie Base, das Sulfanilsäure-α-naphthidid, während es bei Behandlung mit starker Schwefelsäure (ca. 70% H_2SO_4) in der Hitze glatt in Essigsäure, Sulfanilsäure und α-Naphthylamin gespalten werden kann.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,3153 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 14° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2SO_3$:	Gefunden:
N	8,24	8,28 %.

12. Sulfanilsäure-α-naphthidid,

$$1:4.\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ SO_2-NH-C_{10}H_7\\ \qquad -\alpha\end{cases}.$$

Ca. 5 g Acetsulfanilsäure-α-naphthidid wurden wie immer mit 30 ccm Salzsäure ($d = 1{,}08$) bis zur Lösung des Reaktionsproduktes unter Rückfluß gekocht; hierauf aus dem entstandenen Chlorhydrat die Base durch Sodalösung abgeschieden und aus verdünntem Alkohol und Tierkohle umkristallisiert. Das so erhaltene Sulfanilsäure-α-naphthidid bildet kleine regelmäßige, schwach rosa gefärbte Nadeln, welche in Wasser nicht, in Äther, Benzol, Chloroform nur schwer und in Alkohol, Aceton und Methylalkohol hingegen leicht löslich sind. Die Substanz bildet ebenfalls ein verhältnismäßig schwer lösliches Chlorhydrat, welches aus heißer verdünnter Salzsäure in weißen Nadeln kristallisiert; ferner liefert sie mit salpetriger Säure Diazoniumsalze, welche mit Phenolen, Naphtholen und

Naphtholsulfonsäuren rote, in Wasser ziemlich schwer lösliche Azofarbstoffe liefern. Der Schmelzpunkt der Substanz ist 196°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1825 g Substanz gaben 0,3126 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.
0,2240 g Substanz gaben 17,9 ccm N bei 13° und 754 mm.
0,4312 g Substanz gaben 0,3328 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2SO_2$:	Gefunden:
C	64,42	64,34 %
H	4,70	4,63 „
N	9,40	9,47 „
S	10,73	10,60 „
O	10,75	10,96 „
	100,00	100,00 %.

13. Acetsulfanilsäure-β-naphthidid,

$$1:4.\ C_6H_4\begin{cases}NH-CO-CH_3\\ SO_2-NH-C_{10}H_7\\ \qquad -\beta\end{cases}.$$

Dieses Produkt wurde aus 10 g Acetsulfanilsäurechlorid und der nötigen Menge β-Naphthylamin in alkoholischer Lösung erhalten. Die Darstellung, sowie Abscheidung und Reinigung des Produktes erfolgte genau auf demselben Wege, wie es im Absatze, „Darstellung der Sulfanilsäurenaphthidide" bereits angeführt worden ist. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das aus verdünntem Alkohol umkristallisierte Produkt bildet schwach rosa gefärbte, große glänzende Blättchen, welche in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform unlöslich, in warmem Alkohol und Aceton jedoch leicht löslich sind. Die Verseifung des Produktes mit verdünnter Salzsäure ($d = 1{,}08$) liefert das Sulfanilsäure-β-naphthidid, während bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme wieder vollkommene Spaltung in Essigsäure, Sulfanilsäure und β-Naphthylamin erfolgt. Das Produkt schmilzt bei 212°.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,4606 g Substanz gaben 32,9 ccm N bei 14° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2SO_3$:	Gefunden:
N	8,24	8,32 %.

14. Sulfanilsäure-β-naphthidid,

$$1:4.\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ SO_2-NHC_{10}H_7\ (-\beta)\end{cases}.$$

Diese Base wurde durch Verseifen von ca. 5 g Acetsulfanilsäure-β-naphthidid mit 30 ccm Salzsäure ($d = 1{,}08$) erhalten. Die, wie bereits öfters schon angegeben, abgeschiedene Substanz wurde aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert, und bildet so schöne blaßrosa Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Äther, Benzol, Chloroform nur schwer, hingegen leicht in Alkohol, Aceton und Methylalkohol löslich sind. Die Base zeigt einen Schmelzpunkt von 203°. Das Chlorhydrat des Sulfanilsäure-β-naphthidids bildet ebenfalls schöne Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Die Base liefert mit Salzsäure und salpetriger Säure Diazoniumsalze, welche mit Naphthylamin- und Naphtholsulfonsäuren, sowie Naphtholen und Phenolen tiefrote, in Wasser schwer lösliche Azofarbstoffe zu bilden imstande sind.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

0,1129 g Substanz gaben 0,2669 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.
0,3120 g Substanz gaben 25,4 ccm N bei 14° und 742 mm.
0,4623 g Substanz gaben 0,3575 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2SO_2$:	Gefunden:
C	64,42	64,47 %
H	4,70	4,76 „
N	9,40	9,46 „
S	10,73	10,62 „
O	10,75	10,69 „
	100,00	100,00 %.

Zum Schlusse gestatte ich mir noch die Mitteilung zu machen, daß Untersuchungen über die Einwirkung des Acetsulfanilsäurechlorides auf Phenole, sowie Studien über das allgemeine Verhalten der zwei Amidogruppen im Sulfanilsäureamid begonnen worden sind. An dieser Stelle erlaube ich mir, auch meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Suida für die gewährten Unterstützungen meinen besten Dank auszusprechen.

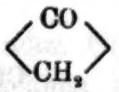
Über Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper;

von

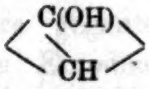
O. Hesse.

Unter diesem Titel habe ich vor mehreren Jahren eine Abhandlung[1]) veröffentlicht, bei deren Abfassung ich mich an mehreren Stellen etwas zu sehr auf mein Gedächtnis verließ, infolge dessen einige Unrichtigkeiten in derselben Platz genommen haben. Leider war mir damals nicht sofort die Berichtigung jener Angaben möglich. Inzwischen haben aber diese Angaben Anderen mehrfach zur Unterlage ihrer betr. Publikationen gedient, so daß ein weiteres Hinausschieben jener Berichtigung wegen Mangel an Zeit heute nicht wohl zu rechtfertigen wäre.

Zunächst habe ich anzuführen, daß ich das aus der Chrysophansäure durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure erhaltene Derivat als „Hydroanthron" ansprach, wie vor mir schon Liebermann[2]) getan hatte, und daß ferner dieses Derivat im Chrysarobin als Anthranol enthalten sei. Es würde also die Gruppe



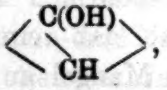
in dem einen Körper, in dem anderen als



erscheinen. Obgleich Liebermann[3]) die Verschiedenheit des acetylierten Chrysarobins und des acetylierten Chrysophanhydroanthrons auf eine „feinere Isomerie" derselben zurückzuführen sucht, so hat doch meine Untersuchung ergeben, daß diese Verschiedenheit auf einem mehr oder weniger großen Methoxylgehalt in dem Chrysarobin beruht, und

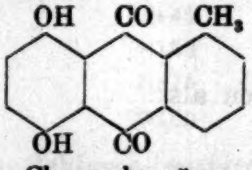
[1]) Ann. Chem. 309, 32.
[2]) Ber. 21, 436. [3]) Daselbst, S. 439.

daß, wenn die Substanz, welche dieses Methoxyl enthält, ausgeschaltet ist, eine vollkommene Übereinstimmung in den betreffenden Acetylderivaten statthat. Dies ist inzwischen auch von Jowett und Potter[1]) erkannt worden, indem es denselben gelang, aus dem käuflichen Chrysarobin jenes Reduktionsprodukt durch einfache Kristallisation darzustellen. Beide Chemiker möchten nun dieses Reduktionsprodukt der Chrysophansäure, das also in der Natur vorkommt, „Chrysarobin" genannt wissen, was ich nicht befürworten möchte, weil seit einigen Jahren das käufliche Chrysarobin aus mehreren Substanzen besteht, wovon jenes Reduktionsprodukt oft weniger als 50 % ausmachte. Unter diesen Umständen würde fragliches Reduktionsprodukt zweckmäßiger als Chrysophananthranol zu bezeichnen sein. Dasselbe enthält somit die Gruppe

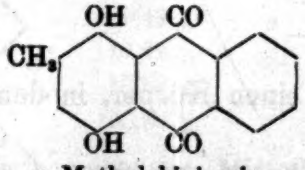


und da es außerdem zwei Hydroxyle enthält, so vermag es ein Mono-, Di- und Triacetylderivat zu bilden.

Eine andere Frage war die, welche Stellung die Hydroxylgruppen und die Methylgruppe in der Chrysophansäure einnehmen, und da habe ich mich mit Rücksicht auf das Verhalten der Chrysophansäure zu Jodwasserstoffsäure, als dem des Methylchinizarins ähnlich, für die Formel



Chrysophansäure



Methylchinizarin

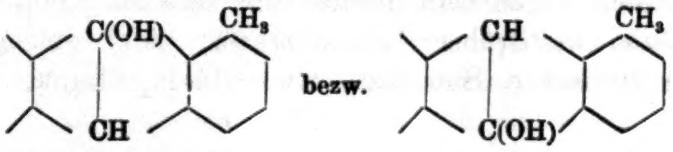
entschieden. Die Chrysophansäure würde somit die Hydroxyle in der Parastellung enthalten wie das Methylchinizarin; der Unterschied beider würde nur in der Stellung der Methylgruppe gegeben sein. Es ist die Parastellung und die 1'-Stellung der Methylgruppe in der Chrysophansäure zwar nicht bewiesen, aber nach meinem Dafürhalten sehr wahrscheinlich. Diese Formel habe ich früher schon gebraucht;

[1]) Transactions of the Chemical Society 81, 1578 (1902).

dieselbe wurde zwar von Liebermann[1]) bemängelt, ist aber inzwischen, wie Tschirch und Christofoletti[2]) anführen, auch von Jowett und Potter und Niemtowski für die Chrysophansäure vorgeschlagen worden.

Beide Substanzen, die Chrysophansäure und das Methylchinizarin, lassen sich leicht auf nassem Wege unterscheiden indem erstere die Bornträgersche Reaktion zeigt, das Methylchinizarin dagegen nicht.

Die genannte Reaktion zeigen nun mehrere Körper, so das Emodin, Alemodin, Rhabarberon, Physcion, Chrysaron, Rheïn; demnach wird anzunehmen sein, daß diese Körper der Chrysophansäure ähnlich konstituiert seien. Allerdings könnte die Stellung der Methylgruppe in dem betreffenden Atomkomplex bedingen, daß bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure je zwei Derivate mit der Gruppierung



entstehen; gleichwohl bildet sich nur je ein Derivat, was wahrscheinlich dadurch bedingt ist, daß die Methylgruppe nur die eine Form begünstigt. Bei dem Rheïn konnte bis jetzt überhaupt kein solches Derivat, also kein Anthranol, erhalten werden.

In bezug des betreffenden Emodinderivates, das also als Emodinanthranol zu bezeichnen ist, habe ich zu bemerken, daß ich dasselbe vor 12 Jahren[3]) beschrieben habe, und beruht daher die spätere gegenteilige Angabe, daß sich bei der Behandlung des Emodins mit Jodwasserstoffsäure kein dem Chrysophananthranol entsprechender Körper bilde, nur auf einem Verschrieb. Da Tschirch[4]) 1899 noch zwischen dem Emodin aus Rhabarber und dem aus *Rhamnus Frangula* unterschied, habe ich damals die Anthranole aus

---

[1]) Ann. Chem. 310, 364.

[2]) Arch. Pharm. 243, 450.

[3]) Pharm. Journ. Trans. 55, 325 (1895).

[4]) Pharmazeutische Zeitung 1899, Nr. 77 (Vortrag, von Tschirch auf der Münchener Naturforscherversammlung gehalten).

diesen Emodinen dargestellt und mit einander verglichen, wobei keinerlei Unterschied zwischen denselben konstatiert werden konnte. In beiden Fällen bildete das Anthranol blaßgelbe Blättchen vom Schmelzp. 236°. Die alkoholische Lösung zeigte mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, etwas ins Grünliche nüancierend.

I. 0,1595 g aus Rhabarber-Emodin, bei 100° getrocknet, gaben 0,4105 g CO_2 und 0,067 g H_2O.

II. 0,112 g aus Frangula-Emodin, bei 100° getrocknet, gaben 0,290 g CO_2 und 0,0468 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	70,28	70,18	70,61 %
H	4,72	4,70	4,68 „ .

Ich möchte hier noch anfügen, daß das Emodin in essigsaurer Lösung durch Chromsäure zwar verändert wird, daß es mir, ebenso wie früher Liebermann, nicht gelang, eine wohlcharakterisierte Substanz, etwa Rheïn, daraus zu gewinnen.

Isomer zu dem Emodin ist das Aloe-Emodin oder Alemodin, das nach meinen Beobachtungen bei 223°—224° schmilzt. Wird dasselbe in derselben Weise mit Jodwasserstoffsäure behandelt, wie das Emodin, so bildet sich zwar ein dem Emodinanthranol ähnlicher Körper, allein dessen alkoholische Losung gibt mit Eisenchlorid eine olivengrüne Färbung. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bedeutend niedriger, als der des Alemodins, nämlich bei 182°.

0,046 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1268 g CO_2 und 0,0208 g H_2O.

Hieraus folgt für diesen Körper die Formel $C_{15}H_{12}O_3$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,97	75,17 %
H	5,03	5,06 „ .

Bei der in Rede stehenden Reduktion wurden somit zwei At. O weggenommen. Da aber dieser Körper den aus der Chrysophansäure, Emodin und Rhabarberon erhaltenen Anthranolen im Wesen gleicht, so dürfte sich die betreffende Reduktion auf das eine Hydroxyl erstreckt haben. Ob nun

das von Oesterle[1]) aus dem Alemodin durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure erhaltene Reduktionsprodukt mit dem vorliegenden identisch ist oder nicht, bedarf noch der Aufklärung. Offenbar verhält sich das Alemodin gegen Jodwasserstoffsäure verschieden von dem längst bekannten Emodin. Eine weitere Verschiedenheit beider Körper zeigt sich, außer im Verhalten zu Benzoylchlorid, auch bei der Oxydation derselben durch Chromsäure; während das Emodin damit nichts Bemerkenswertes liefert, bildet dagegen das Alemodin nach Oesterle[2]) Rheïn.

Was nun das Rheïn betrifft, so fand ich dasselbe in der chinesischen Rhabarber. Aus meiner Mitteilung[3]) darüber führe ich an, daß seine Formel zu $C_{15}H_{10}O_6$ ermittelt wurde, daß es erheblich über 280° schmilzt und zwei Acetylderivate zu bilden vermag, wovon das eine, das Monoacetylrheïn, bei 262°—265° schmilzt, das andere, welches als Diacetylrheïn angesprochen wurde, bei 236°. In einer späteren Mitteilung[4]), welche ich umgehend auf eine Mitteilung von Tschirch[5]) gab, ist nun irrtümlich angegeben, daß das Rheïn bei 262° bis 265° schmelze; diese Angabe fand auch anstatt einer Berichtigung leider in meiner Abhandlung über Rhabarberstoffe in Liebigs Annalen (a. a. O. 43) Aufnahme. Diese Angabe bezieht sich indes auf den Schmelzpunkt des Monoacetylrheïns, keineswegs auf den des puren Rheïns. Ich erkläre hiermit, daß ich seit meiner ersten Schmelzpunktsbestimmung vom Rheïn, im Jahre 1895, erst eine solche vor etwa 4 Jahren, die nachstehend verzeichnet ist, vornahm. Es ist daher auch die Angabe von Tschirch und Heuberger[6]), ich hätte offenbar niemals reines Rheïn in Händen gehabt, wie dieselben aus dieser irrtümlichen Angabe schließen, gegenstandslos. Da diese Chemiker für das Rheïn die Formel $C_{15}H_8O_6$ aufstellten, habe ich damals diesen Körper von neuem dargestellt und analysiert. Zur Reinigung des Rheïns benutzte ich Acetessig-

[1]) Arch. Pharm. 237, 699.
[2]) Arch. Pharm. 241, 604.
[3]) Pharm. Journ. Trans. 55, 325 (1895).
[4]) Berichte der Deutschen Pharm. Ges. 8, 244.
[5]) Daselbst S. 174.
[6]) Arch. Pharm. 240, 612.

ester, aus welchem das Rheïn sehr hübsch kristallisiert. Man erhält es so in kleinen gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt nicht ganz konstant ist, nämlich zwischen 312° und 316° liegt. Wird langsam erhitzt, so wird die niedere Temperatur erzielt, wobei aber ein großer Teil des Rheïns wegsublimiert, während beim raschen Erhitzen 316° beobachtet wird, wobei gleichwohl ein Teil Rheïn sublimiert.

Tschirch und Heuberger finden den Schmelzpunkt des Rheïns zu 313°—314°.

0,173 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3975 g CO_2 und 0,053 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_6$:	Hesse: früher	Hesse: jetzt	Tschirch und Heuberger:		
C	62,91	62,95	62,66	63,84	63,65	63,76 %
H	3,49	3,54	3,43	3,09	2,74	2,71 „

Beide Chemiker leiten aus ihren Werten die Formel $C_{15}H_8O_6$ ab, und sollte nun das Rheïn der Methylenäther eines Tetraoxyanthrachinons sein. Inzwischen haben aber Tschirch und Edner[1]) ohne Rückhalt die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ für das Rheïn anerkannt, nachdem Oesterle gezeigt hatte, daß seine analytischen Werte nur zu dieser Formel stimmen. Oesterle stellte auch das Diacetylrheïn dar, dessen Schmelzpunkt er anfänglich, wie auch Tschirch und Heuberger, in Übereinstimmung mit meiner Beobachtung bei 236° fand.

Infolge einer späteren Angabe soll es nach Oesterle bei 247°—248°, nach Tschirch bei 245° schmelzen.

Ich habe nun diese Verbindung von neuem dargestellt, da für dieselbe die Bestimmung der Acetylgruppen noch ausstand und die prozentischen Werte für C und H im Diacetylrheïn bezw. in dem etwaigen Triacetylrheïn oder Tetraacetylrheïn sehr nahe aneinander liegen. Zu dem Zwecke wurde 1,1 g Rheïn mit dem gleichen Gewicht frisch geschmolzenem Natriumacetat und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid 5 Stunden lang bei 90°—100° erhitzt. Dieses lange Erhitzen sollte die größtmöglichste Acetylierung bezwecken. Beim Zutritt des Essigsäureanhydrids zu dem fraglichen Gemisch färbte sich dieses intensiv dunkelrot, indem sich zunächst eine

[1]) Arch. Pharm. 245, 140.

Verbindung von Rheïnnatrium bildete; bald wurde aber diese Masse gelblich. Das durch Wasser abgeschiedene Derivat wurde zunächst zweimal aus heißem Eisessig umkristallisiert und schmolz nun bei 236°—237°; beim weiteren Umkristallisieren hob sich aber der Schmelzpunkt auf 240° und blieb nun konstant.

0,431 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verseifen mit Kalilauge 0,10071 g $CO.CH_3$ (Acetyl).

Daraus folgt, daß auch bei der länger andauernden Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat nur Diacetylrheïn entsteht.

	Berechnet:	Gefunden:
$2CO.CH_3$	23,18	23,13 %.

Wird das Diacetylrheïn bei niederer Temperatur mit verdünnter Kalilauge behandelt, so sind zu seiner Auflösung 2 Mol. KOH erforderlich, wodurch erkannt wird, daß in demselben noch zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind. Sehr bald findet aber Abspaltung von Essigsäure statt, rasch, wenn ein Überschuß von Kalilauge angewendet wurde. Die betreffende Lösung läßt sich mit Schwefelsäure sehr gut titrieren, wobei das Rheïn selbst als Indikator funktioniert. Wegen des Vorhandenseins von freien Hydroxylgruppen löst sich das Diacetylrheïn auch leicht in Natriummonocarbonatlösung sowohl, wie in Natriumbicarbonatlösung.

Diese Lösungen trüben sich indes nach kurzer Zeit, da in dem Rheïnderivat für das Acetyl Natrium eintritt. Diese Verbindung wird direkt beim Auflösen von Rheïn in Sodalösung bei gelinder Wärme erhalten; beim Erkalten scheidet sich ein purpurroter flockiger Niederschlag von Rheïnnatrium ab, das sich leicht in reinem Wasser löst, wenig dagegen in sodahaltigem Wasser. Seine wäßrige Lösung gibt mit Chlorbaryum einen dunkelroten flockigen Niederschlag, der unlöslich in Wasser ist.

Eine dem Rheïnnatrium entsprechende Verbindung wird bei Anwendung von Kaliummonocarbonat erhalten. Die mit wenig eiskaltem Wasser ausgewaschene Verbindung bildet nach dem Trocknen an der Luft dunkelpurpurne Brocken, die sich leicht in Wasser, sowie in Alkohol lösen.

0,180 g bei 100° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen usw. 0,0905 g SO_4K_2.

Daraus folgt für diese Verbindung die Formel $C_{15}H_8O_6K_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
K	21,61	22,95 %.

Auch hieraus ergibt sich, daß in dem Rheïn zwei Hydroxyle eine bevorzugte Stellung innehaben.

Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. wird es zwar in eine dunkle Masse verwandelt, allein diese besteht gleichwohl in der Hauptsache aus Rheïn, nur läßt sich dasselbe hieraus schwierig rein darstellen. Gibt man aber vor dem Kochen etwa halb so viel Eisessig oder Essigsäureanhydrid hinzu, als Jodwasserstoffsäure angewandt wird, so wird das Rheïn auch nach zwei- oder dreistündigem Kochen in nahezu unveränderter Form erhalten, so zwar, daß dasselbe sofort durch Umkristallisieren aus heißem Acetessigester rein erhalten werden kann.

Notiz über Dehydracetsäure;

von

O. Hesse.

In diesem Journal [2] 73, 152 erwähnte ich die einbasische, in schönen Blättern kristallisierende Rheïnsäure, $C_8H_8O_4$. Dieselbe war beim Umkristallisieren des Rheïns aus Acetessigester erhalten worden, schmolz bei 108° und gab bei der Analyse von

0,210 g im Exsikkator getrockneter Substanz 0,441 g CO_2 und 0,091 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_8O_4$:	Gefunden:
C	57,12	57,27 %
H	4,74	4,84 „ .

Die gleiche Säure wurde beim Umkristallisieren von Chrysophansäure, Emodin und Physcion aus Acetessigester erhalten. Wenn nun meine damalige Annahme richtig war,

daß diese Substanzen durch den genannten Ester partiell eine Spaltung erlitten, so war anzunehmen, daß ähnliche Substanzen mit nur 14 At. C eine Säure von der Formel $C_7H_6O_4$ liefern würden. Zur Prüfung dieser Annahme wurde das Alizarin gewählt. Leider konnte kristallisiertes Alizarin im Handel nicht erhalten werden, sondern nur Alizarin in Pastenform. Aus solchem Alizarin ließ sich aber sehr leicht dasselbe sehr schön kristallisiert durch Auflösen in heißem Acetessigester darstellen. Da hierbei wieder die Säure $C_8H_8O_4$ erhalten wurde, so war damit dargetan, daß die Bildung der fraglichen Säure in dem Lösungsmittel, nicht in den zu lösenden Substanzen, zu suchen sei. In der Tat hat schon Geuther[1]) gezeigt, daß der Acetessigester beim Erhitzen sich zum Teil zersetzt und in Dehydracetsäure übergeht; diese Säure stimmt nun vollkommen mit meiner vermeintlichen Rheïnsäure überein. Nur in betreff der Salze der Dehydracetsäure differieren meine Beobachtungen etwas von den Angaben Geuthers.

Das Kaliumsalz entsteht beim Neutralisieren der Säure mit verdünnter Kalilauge und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung teils gallertartig, teils in undeutlichen Kristallmassen ab. Wird die ausgetrocknete Masse mit wenig Wasser befeuchtet, so effloresziert das Salz in zarten, langen gekrümmten Fäden, die in Masse wie Wolle aussehen.

Das Natriumsalz kristallisiert aus der konzentrierten wäßrigen Lösung in zarten weißen Nadeln, ein dichtes Magma bildend.

0,3075 g lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0255 g H_2O und beim Verbrennen usw. 0,104 g SO_4Na_2.

	Berechnet für $C_8H_7O_4Na + H_2O$:	Gefunden:
Na	10,07	10,96 %
H_2O	8,65	8,29 „ .

Aus mäßig konzentrierter wäßriger Lösung wird das Natriumsalz in farblosen glänzenden Nadeln erhalten.

0,167 g Salz gaben bei 120° 0,0205 g H_2O und beim Verbrennen 0,055 g SO_4Na_2.

	Ber. für $(C_8H_7O_4Na)_2 + 3H_2O$:	Gefunden:
2 Na	10,66	10,68 %
$3H_2O$	12,44	12,27 „ .

[1]) Zeitschrift für Chemie 1866, S. 8.

Geuther findet für das Natriumsalz $C_8H_7O_4Na + 2H_2O$. Ein Salz von dieser Zusammensetzung vermochte ich nicht zu erhalten.

Das Calciumsalz, nach Geuther dicke rhombische Säulen bildend, wurde in scharf konturierten Rhomboedern erhalten, sehr schwer in kaltem Wasser löslich, leichter löslich in heißem Wasser.

0,399 g gaben, bei 120° getrocknet, beim Verbrennen usw. 0,146 g SO_4Ca.

	Berechnet für $(C_8H_7O_4)_2Ca$:	Gefunden:
Ca	10,69	10,75 %.

Das Calciumsalz enthält kein Kristallwasser.

Das Bleisalz wird in zarten weißen, konzentrisch gruppierten Nadeln erhalten beim Vermischen der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetatlösung. Es enthält ebenfalls kein Kristallwasser.

0,116 g gaben nach dem Trocknen bei 120° beim Verbrennen 0,065 g SO_4Pb.

	Berechnet für $(C_8H_7O_4)_2Pb$:	Gefunden:
Pb	38,10	38,26 %.

Dehydracetsäuremethylphenylhydrazid wurde erhalten beim zweistündigen Erhitzen von 1 Tl. Dehydracetsäure mit 2 Tln. Methylphenylhydrazin auf 140°. Die aus heißem Alkohol kristallisierte Substanz bildet blaßgelbe, bei 148° schmelzende Nadeln, leicht löslich in heißem, verdünntem Alkohol, sehr wenig löslich in heißem Wasser, aus welch' letzterem es beim Erkalten in zarten weißen Nadeln sich abscheidet. Enthält ebenfalls kein Kristallwasser.

0,219 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,530 g CO_2 und 0,1225 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:
C	66,14	66,00 %
H	5,92	6,27 „.

Diese Substanz entsteht nach der Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + C_7H_{10}N_2 + C_{15}H_{16}O_3N_2 + H_2O.$$

Aus Vorstehendem ergibt sich, daß die Bezeichnung Rheïnsäure für fragliche Säure fallen zu lassen ist.

Zur Kenntnis der Synthesen mittels metallorganischer Verbindungen;

von

Joseph Zeltner.

Eine der allgemeinsten synthetischen Methoden ist die Wechselwirkung zwischen metallorganischen und ungesättigten Verbindungen (Carbonyl-Verbindungen, Doppelbindung zweier C-Atome, Nitrile usw.). Zu diesen Synthesen wurden hauptsächlich zink-organische Verbindungen angewandt, oder ein Gemisch von metallischem Zink mit organischen Haloidderivaten. Eine große Anwendung haben in letzter Zeit Auflösungen von magnesium-organischen Verbindungen in Äther („Grignards Reagens") gefunden. Aber gerade Dank der Leichtigkeit und Mannigfaltigkeit der durch diese Methoden resultierenden Stoffe, hat man sich verhältnismäßig weniger mit den metallorganischen Verbindungen als solchen befaßt.

Nicht alle Metalle sind zur Bildung metallorganischer Verbindungen geeignet. Mendelejew in der 6. Aufl. der „Grundlagen der Chemie" hat folgenden Satz aufgestellt:

> „Wenn ein Element eine Wasserstoffverbindung vom Typus RX''' bildet, so bildet es auch eine metallorganische Verbindung von derselben Zusammensetzung, wo $X = C_nH_{2n+1}$ ist. Elemente der ungeraden Reihen, welche zur Bildung von Wasserstoffverbindungen uubefähigt sind und Oxyde von der Form RX, RX_2, RX_3 bilden, können metallorganische Verbindungen, welche dem höchsten Oxyde entsprechen, bilden. Elemente der geraden Reihen geben anscheinend gar keine metallorganischen Verbindungen."[1])

Es sind also nur die Metalle der ungeraden Reihen, welche sich mit organischen Radikalen verbinden, denen der geraden geht diese Fähigkeit ab. Ich werde aber an der

[1]) Grundlagen der Chem., russ., 6. Aufl., S. 445.

Hand einer kurzen Übersicht der metallorganischen Verbindungen zeigen, daß dieser Satz nicht ganz richtig ist. In der 8. Auflage der „Grundlagen" hat ihn auch Mendelejew fallen lassen.

Es existiert aber ein gewisser Zusammenhang zwischen der Lage des Elementes im periodischen System und seiner Fähigkeit, metallorganische Derivate zu bilden. Diese Fähigkeit nimmt bei den Elementen der I. Gruppe ihren Anfang, erreicht rapid ihr Maximum bei den Elementen der II. Gruppe, um von den Metallen der III. Gruppe über die IV. und V. zur VI. Gruppe zu fallen; Elemente der VI. und VII. Gruppe bilden gar keine metallorganischen Verbindungen. Die Metalle der VIII. Übergangsgruppe zeigen eine Neigung zur Bildung von metallorganischen Derivaten. Diese Tatsache erhellt aus einer kurzen Übersicht der metallorganischen Verbindungen.

In der I. Gruppe des periodischen Systems ist eine metallorganische Verbindung des Natriums von Acree[1]) dargestellt worden. Das Natriumphenyl, NaC_6H_5, wurde durch Einwirkung von Natrium auf Quecksilberdiphenyl gewonnen: $Hg(C_6H_5)_2 + 2Na_2 = HgNa_2 + 2NaC_6H_5$. Mit diesem Stoffe hat Acree verschiedene synthetische Reaktionen ausgeführt und auf solche Weise die Entstehung von metallorganischen Zwischenprodukten bei der Würtz-Fittigschen Synthese höchst wahrscheinlich gemacht.

Wanklyn[2]) hat eine Doppelverbindung von der Formel $NaC_2H_5\,2Zn(C_2H_5)_2$ bekommen, indem er metallisches Natrium auf Zinkäthyl einwirken ließ.

In der Würtz-Fittigschen Synthese finden auch andere Metalle ihre Anwendung; Frankland[3]) bemerkte seinerzeit, daß Kalium bei der Einwirkung auf Jodäthyl zur Bildung derselben Produkte führt, wie das Zink; Zincke[4]) hat zuerst metallisches Kupfer, anstatt Natrium angewandt, und Ullmann[5]) hat Kupfer mit großem Erfolge zur Synthese von symmetrischen Biphenylderivaten verwandt; da die Reaktion

[1]) Chem. Centr. 1903, 197; Amer. Chem. Soc. 29, 588.
[2]) Ann. Chem. 108, 66 (1858).
[3]) Ann. Chem. 71, 171.
[4]) Ber. 2, 737 (1869).
[5]) Ann. Chem. 332, 38.

in diesen Fällen ganz analog der Würtz-Fittigschen Synthese verläuft, so kann man auch in diesen Fällen die Entstehung einer intermediären, noch nicht isolierten kupferorganischen Verbindung annehmen; dasselbe gilt auch für das Silber, dessen Anwendung zu Synthesen Wislicenus[1]) gezeigt hat. Die übrigen Metalle dieser Gruppe, Rubidium, Cäsium und Gold sind in ihrer Beziehung zu den organischen Verbindungen noch nicht untersucht worden.

In der zweiten Gruppe erreicht die Fähigkeit, metallorganische Verbindungen zu bilden, wie gesagt, ihr Maximum. Wenn man „die Fähigkeit zur Bildung" metallorganischer Verbindungen durch Zahlen, und die Änderung dieser Fähigkeit mit der Gruppe des Systems durch eine Kurve ausdrücken könnte, so würde der höchste Punkt dieser Kurve auf die zweite Gruppe fallen. Fast alle Elemente dieser Gruppe bilden metallorganische Verbindungen.

Das Beryllium[2]) bildet nach Cahours Verbindungen von der Zusammensetzung $Be(C_2H_5)_2$ und $Be(C_3H_7)_2$; Magnesium bildet nach Ph. Löhr[3]), Fleck[4]) und Waga[5]) metallorganische Verbindungen; Auflösungen von magnesium-organischen Verbindungen des allgemeinen Typus RMg.Halogen in Äther, welche anscheinlich zuerst von Wanklyn[6]) dargestellt worden sind, bilden das sogenannte „Grignardsche Reagens"; calciumorganische Verbindungen hat E. Beckmann[7]) dargestellt. Allgemein bekannt sind die zinkorganischen Verbindungen. Das Verhalten von Strontium und Baryum bleibt unbekannt, wegen der schweren Zugänglichkeit dieser Metalle; Cadmium aber bildet metallorganische Verbindungen, welche zuerst von Ph. Löhr[8]) dargestellt worden sind, ebenso wie Quecksilber, dessen organische Derivate Frankland[9]) zuerst gewonnen hat.

In der III. Gruppe des Systems tritt die Fähigkeit, metallorganische Verbindungen zu bilden, nicht so deutlich

---

[1]) Ann. Chem. 149, 220 (1860).
[2]) Ber. 1873, S. 520.
[3]) Ann. Chem. 261, 48. [4]) Daselbst 276, 129.
[5]) Ann. Chem. 282, 320. [6]) Daselbst 108, 66.
[7]) Ber. 38, 904. [8]) A. a. O.
[9]) Ann. Chem. 77, 233.

hervor. Dennoch bildet das Aluminium solche Verbindungen, wie Buckton und Odling[1]) und Cahours[2]) gezeigt haben. Thalliumderivate hat zuerst Hansen[3]) dargestellt.

In der IV. Gruppe entstehen mit großer Leichtigkeit die Verbindungen des Bleis und des Zinns; diese Verbindungen sind aber eher Derivate der Metalloide Zinn und Blei, und nicht der gleichnamigen Metalle. Die typischen Salze des Bleis sind immer Derivate des zweiwertigen Elementes, während die metallorganischen Derivate des Bleis immer vom vierwertigen Element abgeleitet werden. Eine Darstellungsmethode dieser Verbindungen ist von Pfeiffer und Truskier[4]) gegeben worden: auf Magnesiumphenylbromid läßt man Bleichlorid einwirken; die Reaktion verläuft wie folgt:

$$PbCl_2 + 2C_6H_5MgBr = Pb(C_6H_5)_2 + 2MgBrCl$$
$$2Pb(C_6H_5)_2 = Pb(C_6H_5)_4 + Pb.$$

Also die metallorganische Verbindung des Bleis ist instabil; sie verwandelt sich in das Derivat des metalloiden vierwertigen Bleis.

Frankland und Lawrence[5]) wollten das Stanndiäthyl aus Zinnchlorür und Zinkäthyl bekommen. Aber auch in diesem Falle entsteht ein Derivat des vierwertigen Zinns:

$$2SnCl_2 + 4Zn(C_2H_5)_2 = Sn(C_2H_5)_4 + Sn + 4ZnClC_2H_5.$$

In der V. Gruppe ist nur das Wismut als ein typisches Metall aufzufassen. Die Verbindungen dieses Elements sind von Marquardt[6]) untersucht worden, aber deren Molekulargewicht bleibt unbekannt, und man kann nicht mit Bestimmtheit sagen, ob es Derivate des 3- oder 5-wertigen Bismuts sind. Die organischen Verbindungen des Arsens und Antimons kann man kaum als metallorganische Verbindungen auffassen, weil Arsen und Antimon Übergangselemente von den Metallen zu Metalloiden sind.

Metalle der VI. und VII. Gruppe bilden gar keine

---

[1]) Ann. chim. phys. (4) 4, 492 (1865).
[2]) Ann. Chem. 114, 242.
[3]) Ber. 3, 9 (1870). [4]) Ber. 37, 1125.
[5]) Journ. chem. Soc. 35, 130 (1979).
[6]) Ber. 20, 1516; 21, 2036.

organischen Derivate, und finden auch keine Anwendung in der Würtz-Fittigschen Synthese.[1])

In den Metallen der VIII. Übergangsgruppe erwacht die Fähigkeit, organische Derivate zu bilden, aber in geschwächter Form. Obwohl bis jetzt keine eisenorganische Verbindungen bekannt sind, hat Ullmann[2]) bemerkt, daß bei der Einwirkung von Eisen auf Jodtoluol Spuren von Bitolyl entstehen. Wenn man die Bildung von Ditolyl in diesem Falle auf Rechnung des Eisens (und nicht etwaiger Beimengungen) zurückführt, so kann man zugeben, daß, analog mit dem Na-Phenyl, eine intermediäre eisenorganische Verbindung entstanden ist. Vielleicht könnte man die Fähigkeit zur Verbindung mit C enthaltenden Gruppen auch in solchen Verbindungen wie Eisen- und Nickelcarbonyl ersehen.

Also die typischen metallorganischen Verbindungen werden von den Metallen der II. Gruppe gebildet. Die Zusammenstellung gleich gebauter Verbindungen dieser Gruppe führt zur folgenden einfachen Regel, welche die Ursache der verschiedenen synthetischen Wirkung der verschiedenen metallorganischen Verbindungen erläutert:

„Die Stabilität der verschiedenen metallorganischen Verbindungen in den Grenzen einer Gruppe des periodischen Systems steigt: 1. mit dem Atomgewicht des Metalls bei gleichem Radikal, und 2. dem Molekulargewicht des Radikals bei gleichem Metall."

Die erste Hälfte dieser Regel wird durch folgende Zusammenstellung erläutert:

$Mg(CH_3)_2$, fester Körper, ohne Zersetzung nicht destillierbar und nicht schmelzbar; brennt an der Luft und im CO_2-Strom.[3])

$Zn(CH_3)_2$, brennt momentan an der Luft; destilliert ohne jede Zersetzung im CO_2-Strom.

$Cd(CH_3)_2$, flüssig, brennt nicht an der Luft, entflammt sich bei Erwärmung; geht an der Luft in das Methylat $Cd(OCH_3)$ über.[4])

$Hg(CH_3)_2$, destilliert ohne Zersetzung — stabil.

---

[1]) Riche will ein organisches Wolfram-Derivat bekommen haben von der Zusammensetzung $Wo(C_2H_3)J$; es fehlen aber jede analytischen Belege, J. B. 1856, S. 372.

[2]) A. a. O.

[3]) Löhr, Ann. Chem. 261, 48. [4]) Löhr, daselbst.

Das Wachsen der Stabilität mit dem Atomgewichte des Metalls kommt hier deutlich zum Vorschein.

Die zweite Hälfte der obengenannten Regel wird durch die Zusammenstellung der Zn-organischen Verbindungen bestätigt.

$Zn(CH_3)_2$, brennt momentan an der Luft.

$Zn(C_2H_5)_2$, ebenso.

$Zn(C_3H_7)_2$, entzündet sich nach den Beobachtungen von Bomm[1]) schwerer; Ragosin[2]) bemerkt, daß die Entzündung nur bei einer großen Oxydationsfläche stattfindet.

$Zn[CH_2CH(CH_3)_2]_2$, brennt nicht an der Luft, wie aus den Beobachtungen von Marquardt[3]) hervorgeht.

$Zn(C_5H_{11})_2$, ebenso.[4])

Die Verbindungen des Aluminiums unterwerfen sich auch dieser Regelmäßigkeit:

$Al_2(CH_3)_6$, entzündet sich an der Luft.[5])

$Al_2(C_2H_5)_6$, entzündet sich auch an der Luft, scheint aber stabiler zu sein.[6])

$Al_2(C_4H_9)_6$, bildet an der Luft zuerst weiße Dämpfe, dann entzündet es sich.[7])

$Al_2(C_5H_{11})_6$, ebenso.

Diese Tatsachen sprechen genügend für die Existenz obengenannter Regelmäßigkeit. Jetzt ist es nicht schwer, zu erklären, warum die einen Metalle eine bessere Anwendung zu Synthesen finden, wie die anderen. Die Einführung eines Metalles in den Kreis einer Reaktion hat zum Ziel die Entstehung einer intermediären, instabilen metallorganischen Verbindung, deren Zerfall (unter dem Einfluß irgend welcher Doppelbindung und nächstfolgender Zersetzung mit Wasser) die Entstehung eines neuen Körpers verursacht; also je stabiler das intermediäre Produkt ist, desto schwerer wird es sich weiter zersetzen, und desto weniger ist das Metall zu Synthesen geeignet. Aber „die Stabilität wächst mit dem Atomgewicht des Metalles", also umgekehrt „die Anwendbarkeit der Metalle zu Synthesen steigt mit dem Gefälle des Atomgewichts."

---

[1]) J. russ. phys. ch. Gesell. 31, 4.

[2]) J. russ. phys. ch. Gesell. 24, 550.

[3]) Ber. 21, 2038. [4]) A. a. O.

[5]) Buckton u. Odling, Ann. chim. phys. (4) 4, 492 (1865).

[6]) Daselbst.

[7]) Cahours, J. B. 1873, S. 522. Siehe V. Meyer u. P. Jakobson, „Lehrb. d. org. Ch., I. Bd, I. T., 2. Abt., S. 469) 1906).

Dieser Satz findet seine experimentelle Bestätigung: Quecksilber z. B. wird fast gar nicht zu Synthesen verwandt, Zink — dieses klassische metallorganische Element — findet mit Erfolg Verwendung in einer großen Reihe von Synthesen, und die Synthesen „nach Grignard", welche in der Wechselwirkung zwischen Doppelbindungen und MgR Halog. bestehen, finden eine noch viel größere Anwendung, wie die Synthesen mittels Zink. Das Atomgewicht fällt vom Quecksilber zum Magnesium, und in derselben Richtung steigt die synthetische Wirkung der Metalle.

Die Vorzüge der Grignardschen Synthese vor den Synthesen mittels Zink wurzeln also ausschließlich in dem kleineren Atomgewicht des Magnesiums, und nicht in den veränderten Reaktionsbedingungen, wie man denken könnte.

Aber dem Magnesium geht das Beryllium voran, und folgt das Calcium. Es ist zu erwarten, daß die beryllium-organischen Verbindungen noch reaktionsfähiger sein werden, als die entsprechenden magnesium-organischen Verbindungen. Z. B. Kohlenoxyd reagiert nicht mit MgR Halog. nach den Versuchen von Zelinsky. Die Verbindungen BeR Halog. werden in diesem Falle vielleicht besser geeignet sein. Calcium muß nach seiner Reaktionsfähigkeit die Mitte zwischen Magnesium und Zink einnehmen.

Es ist bekannt, daß das Magnesium nicht in allen Fällen das Zink ersetzen kann. Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf MgR Halog. bekommt man niemals Ketone (auch nicht bei Einwirkung von je 1 Mol.), aber immer tertiäre Alkohole. Mit Hilfe von Zink kann man aber mit Leichtigkeit in diesem Falle Ketone erhalten. Diese Tatsache erklärt sich leicht durch die kleinere Stabilität (also größere Beweglichkeit) der magnesium-organischen Verbindungen, den zinkorganischen gegenüber:

Es bildet sich in der ersten Phase der Reaktion eine Verbindung RC(OMg Halog.) R.Halog. (im Falle von Magnesium) und RC(OZnHalog.) R Halog. (im Falle von Zink).

Da aber die magnesium-organischen Verbindungen weniger stabil sind, so zersetzt die Verbindung RC(OMg Halog.) R Halog. die freien MgR Halog.-Moleküle, was die entsprechende Zink-

verbindung dem ZnR Halog.-Mol. gegenüber nicht bewirken kann:

$$RC(OMg\ Halog.)\ R\ \boxed{Halog. + Halog.\ Mg}\ R = RC(OMg\ Halog.)\ RR + Mg\ Halog._2.$$

Nach der Zersetzung mit Wasser erhält man einen tertiären Alkohol.

Bei der Einwirkung von Phosgen auf MgR Halog. kann man die Bildung von einem Keton erwarten:

$$COCl_2 + 2\,RMg\ Halog. = COR_2 + 2\,Mg\ Halog.\ Cl.$$

Die Reaktion aber verläuft nicht in diesem Sinn. Grignard[1]) hat gefunden, daß in diesem Falle immer ein tertiärer Alkohol entsteht:

$$ClCOCl + 2\,RMg\ Halog. = ClC(OMg\ Halog.)\ R.R + Mg\ Hal\ Cl.$$
(I)

Wenn die Reaktion nach der Bildung des Produktes der ersten Phase einen Halt machen könnte, würde man durch Bearbeitung mit Wasser einen unbeständigen Körper von der Formel ClC(OH)R.R bekommen, aus welchem durch HCl-Abspaltung ein Keton entstände. Aber die Verbindung (I) ist nicht stabil; sogleich nach ihrer Entstehung wird sie durch ein zweites Molekül RMgHalog. zersetzt:

$$ClC(OMg\,Halog.)\,R.R + MgR\,Halog. = RC(OMg\,Halog.)\,R_2 + Mg\,Halog.\,Cl.$$

Nach Zersetzung mit Wasser entsteht ein tertiärer Alkohol; aus analogen zinkorganischen Verbindungen und Phosgen kann man Ketone gewinnen.

In welchen Fällen ist nun Zn dem Mg vorzuziehen? Wenn eine Reaktion in mehreren Phasen verlaufen kann und man will nur das Produkt der ersten Phase bekommen (die Bildung der metallorganischen Verbindung wird nicht mitgezählt), ist Zink dem Magnesium vorzuziehen; wenn aber die Reaktion nur in einer Phase verlaufen kann, oder man bei einem mehrphasigen Gange der Reaktion die Endprodukte bekommen will, dann ist das Magnesium wirksamer, als das Zink.

Z. B. bei der Darstellung von tertiären Alkoholen aus MgR Halog. und Ketonen — eine einphasige Reaktion — sind die Ausbeuten besser, als wenn man Zn-organische Ver-

[1]) Compt. rend. 136, 315.

bindungen anwendet; aber aus Oxalsäureester, Alkyljodid und Magnesium kann man keine Oxysäure bekommen.

Frankland[1]) hat gezeigt, daß man aus einem Gemisch von Zink, Alkyljodid und Oxalester Oxysäuren bequem darstellen kann; der Versuch aber, in diesem Falle das Zink durch das Magnesium zu ersetzen, mißlingt. Man bekommt, wie Valeur[2]) gezeigt hat, nur Glykole. Das mußte man auch erwarten; sind doch die Oxysäuren Produkte der ersten Phase der Reaktion, die Glykole die Endprodukte; im ersten Falle ist Zink das richtige Metall, im zweiten Magnesium.[3])

Den Einfluß des Molekulargewichtes des Radikals, also die zweite Hälfte der Regel, kann man an der Synthese der sekundären Alkohole nach Wagner erkennen. Wie bekannt, besteht diese Methode in der Einwirkung von Aldehyden auf zinkorganische Verbindungen. Dabei ist bemerkt worden, daß die Ausbeute an sekundärem Alkohol mit dem Wachsen des Molekulargewichtes der zinkorganischen Verbindung fällt. Die Stabilität der zinkorganischen Verbindung wächst mit dem Molekulargewicht des Radikals; es wächst also auch die Fähigkeit, dem zerstörenden Einfluß des Aldehyds Trotz zu bieten, und infolge dessen muß die Ausbeute an Alkohol geringer werden.

Ich möchte noch auf eine ziemlich allgemeine Tatsache hinweisen, welche ich folgendermaßen formuliere:

„Bei der Anwendung von Zn-Alkylen mit Propyl und höheren Radikalen fällt die Wertigkeit der resultierenden Hydroxylverbindungen um eine Einheit."

---

[1]) Ann. Chem. **135**, 25 (1860).

[2]) Compt. rend. **132**, 833; **136**, 694; Bull. [3] **29**, 685.

[3]) Aber auch im Falle mehrphasiger Reaktionen kann man das Magnesium günstig anwenden; nur ist es notwendig, auf das Metall mit einem Gemisch von Halogen- und -Carbonylverbindung einzuwirken. Die instabile Mg-organische Verbindung wird dann durch die anwesende Carbonylverbindung im gewünschten Sinne zersetzt. Auf solche Weise haben Zelinsky und Gutt, Schroeter und Tiffeneau Oxysäuren dargestellt. Die negative katalytische Wirkung mancher Carbonylverbindungen auf die Reaktion zwischen Mg und Halogenverbindung steckt aber dieser Methode eine gewisse Grenze, wie ich an der Hand der Einwirkung von Mg auf Bromfettsäureester später zeigen werde.

So bekommt man bei der Synthese von Wagner anstatt sekundäre, primäre Alkohole, aus Butylchlorid und Zinkpropyl hat Schtschechakow[1]) anstatt tertiärer, einen sekundären Alkohol bekommen, Markownikow[2]) hat aus Isopropyljodid, Zink und oxalsaurem Äthyl anstatt der tertiären, eine sekundäre Säure bekommen, Bogomoletz[3]) erklärt folgendermaßen den Mechanismus dieser Reaktionen:

In der ersten Phase verläuft die Reaktion normal:

$$I\ C_3H_7COCl + Zn(C_3H_7)_2 = C_3H_7C(OZnC_3H_7)(C_3H_7)Cl \qquad (I)$$

In der zweiten Phase wirkt auf diese zinkorganische Verbindung ein zweites Molekül $Zn(C_3H_7)_2$ ein; während aber im Falle von Zinkmethyl jetzt ein Austausch des Cl-Atoms gegen eine Methylgruppe stattfindet, spaltet sich vom stabileren Zinkpropyl der Wasserstoff einer Propylgruppe ab und reduziert die Verbindung (I); parallel bildet sich C_3H_6 und $ZnCl_2$. Das Zinkpropyl ist also eine solch' stabile Verbindung, daß es leichter ist, ein Wasserstoffatom vom Radikal abzuspalten, als einen Zerfall hervorzurufen, wie ihn in diesem Falle die niedrigeren, weniger stabilen Homologen erleiden. (Die Stabilität ist hier im Sinne des Zerfalls der Zn-organischen Verbindungen auf die Reste ZnR und R (oder ZnHalog. und R) zu verstehen; denn durch die Abspaltung des Radikals vom Molekül ist die Anwendung der Me-organischen Verbindungen zu Synthesen verursacht). Es scheint also auch hier der anormale Verlauf der Reaktion im Zusammenhang mit der wachsenden Stabilität der metallorganischen Verbindungen mit höherem Molekulargewicht des Radikals zu stehen.

Die oben genannte Regelmäßigkeit erklärt die Ursachen der größeren Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Organomagnesiumverbindungen anderen Me-organischen Verbindungen gegenüber, indem der Zusammenhang der Reaktionsfähigkeit mit einer so fundamentalen Konstante eines Elementes, wie es sein Atomgewicht ist, festgestellt worden ist.

Kiew, 10/23. Dezember 1907.

Organ.-chem. Universitäts-Laboratorium von Prof. S. N. Reformatzky.

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 13, 343.
[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 2, 95; Z. f. Ch. 1870, S. 566.
[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 13, 414.

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen;

von

Hans Th. Bucherer und **Franz Seyde**.

5. Mitteilung.

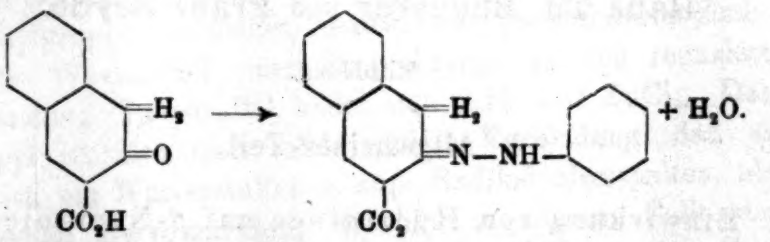
1. Allgemeiner Teil.

Einwirkung von Hydrazinen auf β-Naphtole in Gegenwart von Bisulfit.

Im Verlauf der Untersuchung über die Darstellung arylsubstituierter β-Naphtylamine nach der Sulfitmethode[1]) wurden auch die Kondensationsprodukte aus Hydrazinen (Phenylhydrazin, p-Tolylhydrazin) und β-Oxynaphtoesäure bezw. β-Naphtol in den Kreis der Betrachtung gezogen. Nach den bisherigen Erfahrungen sollte unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppe ein symmetrisches Phenylnaphtylhydrazin von der Formel β-$C_{10}H_7$-NH-NH-C_6H_5 entstehen. Die Reaktion spielt sich jedoch nicht in dem hier angedeuteten Sinne ab; wenigstens bleibt sie nicht beim Diarylhydrazin stehen, sondern es treten weitere Umlagerungen und Kondensationen ein. Neben einem Diaminoprodukt, über das später berichtet werden wird, entstand in der Hauptsache (unter Ammoniakabspaltung) das Natriumsalz einer Sulfonsäure. Nach dem Ergebnis der Analyse enthält dieser Körper außer einer Sulfongruppe nur ein Stickstoffatom. Der Erkenntnis dieses Produktes gelang es erst näher zu kommen, als sich bei der Behandlung desselben

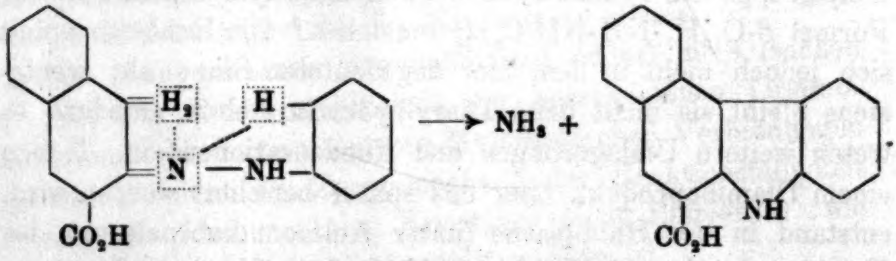
[1]) Bucherer u. Stohmann, dies. Journ. [2] 71, 433—451 und Bucherer u. Seyde, dies. Journ. [2] 75, 249—293.

mit Mineralsäuren in der Wärme zeigte, daß die Sulfongruppe äußerst leicht abspaltbar ist und dadurch ein schwefelfreier, in weißen Nadeln kristallisierender Körper vom Schmelzpunkte 135° erhalten werden kann, der sich durch Analyse, Eigenschaften und Schmelzpunkt als identisch mit dem Phenonaphtocarbazol von Schöpff erwies. Schöpff[1]) erhielt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Oxynaphtoesäure bei ca. 170° unter Wasser- und Ammoniakabspaltung eine Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure. Die β-Oxynaphtoesäure reagiert hierbei in ihrer tautomeren Form als Ketonsäure[2]), wonach die Kondensation sich durch folgende Formeln veranschaulichen läßt:



Hydrazone aus Ketonen, die neben Carbonyl ein Methyl oder Methylen enthalten, werden nun bei höherer Temperatur unter Mitwirkung von Kondensationsmitteln in alkylierte Indole umgewandelt: Fischersche Indolsynthese.[3])

Der gleiche Fall tritt bei der Schöpffschen Synthese in 2. Phase ein; freilich vollzieht sich die Umwandlung ohne besonderes Kondensationsmittel:



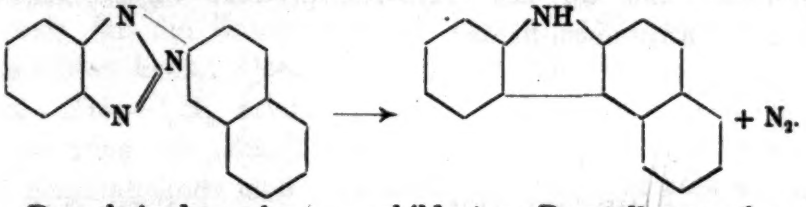
Durch Destillation der Phenonaphtocarbazolcarbonsäure über Zinkstaub im Wasserstoffstrome gelangte Schöpff zum freien Phenylnaphtylcarbazol, für das er den zu niedrigen

[1]) Ber. 29, 265. [2]) Ber. 28, 3100 (Möhlau).
[3]) Ber. 19, 1563; Ann. Chem. 236, 116.

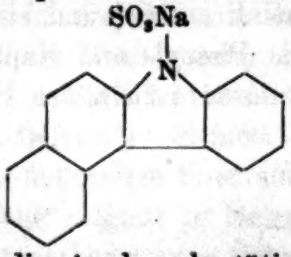
Schmelzp. 120° angibt. Japp und Maitland[1]) fanden denselben richtig zu 135°. Diese erhielten das Phenonaphtocarbazol durch Erhitzen von β-Naphtol und Phenylhydrazin, wobei sie als Kondensationsmittel Phenylhydrazinchlorhydrat zusetzten, während ohne Anwendung des letzteren die Bildung des Carbazols nicht eintrat.

Die meisten bisherigen Carbazol-Synthesen sind auf die Darstellung einiger bestimmter Carbazole beschränkt. Eine Carbazolsynthese, die zwar einer allgemeineren Anwendung fähig, jedoch wesentlich umständlicher, als die in dieser Arbeit beschriebene ist, hat Ullmann[2]) aufgefunden.

Die Phenaziminobenzolderivate zersetzen sich beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung und liefern das entsprechende Carbazol, z. B. entsteht das 1,2-Naphtocarbazol bei der Destillation des Phenylaziminonaphtalins auf 360°—450°, ein Vorgang, der sich durch folgendes Schema veranschaulichen läßt:



Das bei der oben geschilderten Darstellungsweise erhaltene Carbazol aus β-Oxynaphtoesäure und Phenylhydrazin in Gegenwart von Bisulfit ist vor der Behandlung mit Salzsäure mit einer Sulfongruppe verbunden gewesen. In Anbetracht ihrer leichten Abspaltbarkeit kann es wohl als zweifellos angesehen werden, daß dieselbe sich nicht im aromatischen Kern, sondern am Stickstoff befindet. Sonach liegt hier als primäres Hauptprodukt das Natriumsalz der Sulfaminsäure des Phenonaphtocarbazols von der Konstitution

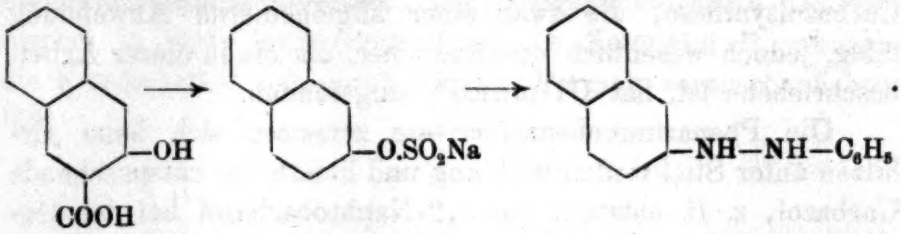


vor, was auch durch die Analyse bestätigt werden konnte.

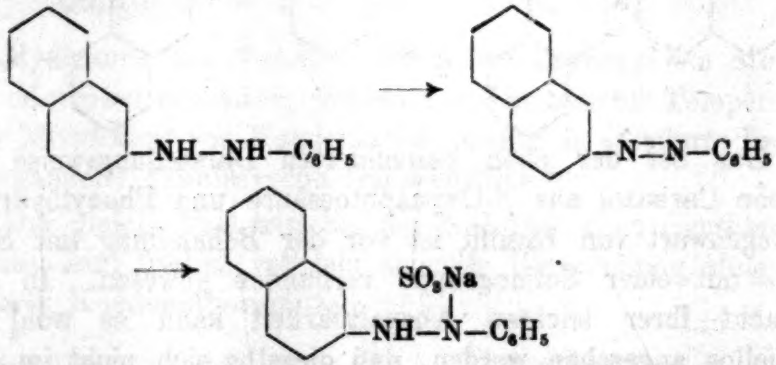
[1]) Proc. Chem. Soc. 17, 176 u. Chem. Centr. 1901, II, 427.
[2]) Ann. Chem. 332, 82 ff.

Die Bildung des sulfaminsauren Salzes des Phenonaphtocarbazoles erfolgt nicht unmittelbar, sondern die eingehendere Prüfung des Reaktionsverlaufs macht die Annahme mehrerer Zwischenprodukte nötig:

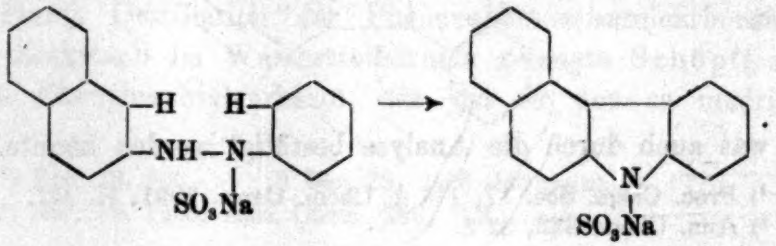
Die β-Oxynaphtoesäure kondensiert sich mit Phenylhydrazin unter Vermittelung des Schwefligsäureesters des β-Naphtols zum Naphtylphenylhydrazin; gleichzeitig wird die Carboxylgruppe durch Bisulfit abgespalten:



Der gebildete Hydrazokörper erleidet eine vorübergehende Oxydation, und an das Oxydationsprodukt lagert sich ein Molekül Natriumbisulfit an:

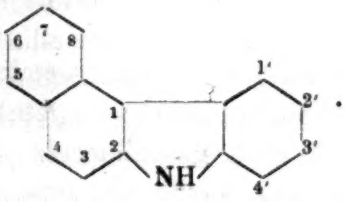


Nunmehr vollzieht sich unter Ammoniakabspaltung eine der Fischerschen Indolsynthese analoge intramolekulare Indolkondensation, indem ein Stickstoffatom des ursprünglichen Hydrazins als Ammoniak austritt und eine neue unmittelbare Bindung zwischen dem Phenyl- und Naphtylkern eintritt. Es bildet sich das sulfaminsaure Salz des Phenonaphtocarbazols.



Endlich wird durch Behandlung dieses Körpers mit Mineralsäuren die Sulfongruppe abgespalten unter Bildung des freien Phenonaphtocarbazols.

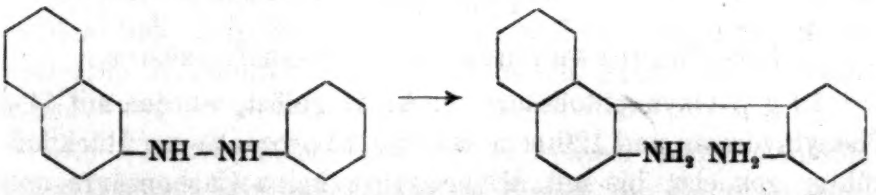
Gemäß dem Schema:



sind die entstehenden Körper als 1,2-Phenonaphtocarbazole aufzufassen.

Während der Bisulfitreaktion lagert sich ein geringer Teil der Sulfaminsäure in eine kernsubstituierte Sulfonsäure um.

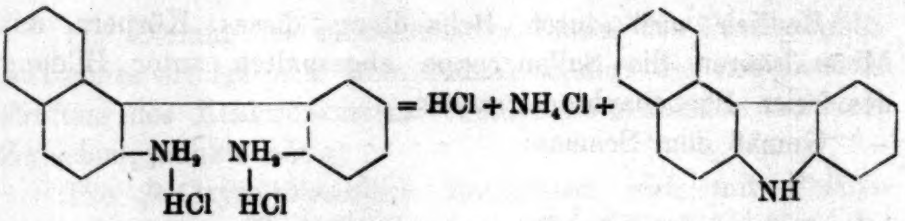
Neben der oben geschilderten Hauptreaktion verläuft noch in sehr geringem Maße eine Nebenreaktion, die man wohl als Beweis für die Entstehung des obigen 1. Zwischenproduktes betrachten kann. Der Hydrazokörper von der Fomel $C_{10}H_7$—NH—NH—C_6H_5 erleidet nämlich zum geringen Teil bei der Einwirkung des Bisulfits eine Art Benzidinumlagerung. Da im Naphtalinkern eine para-Stelle zum Hydrazorest nicht frei ist, so muß das Zusammengreifen des β-Naphtyl- und Phenylkernes in ortho-Stellung zum Hydrazorest, und zwar an dem α-Kohlenstoffatom erfolgen:



Der Benzolkern könnte sich mit der ortho- und mit der para-Stellung an dieser Umlagerung beteiligen. Es gelang jedoch, für die ortho-Stellung beider Amidogruppen einen strikten Beweis zu liefern.[1]) Erhitzt man das Chlorhydrat des Diaminophenyl-α-naphtalins über seinen Schmelzpunkt auf 180°—200°, so zerfällt es glatt in Salzsäure, Chlorammonium und das Phenonaphtocarbazol vom Schmelzp. 135°.

---

[1]) Ber. 36, 4155.



Der ursprüngliche Körper, eine ziemlich starke Base, ist daher als ein o,o'-Diaminophenyl-α-naphtalin zu betrachten.

Daß Bisulfit zu der geschilderten Art von Benzidinumlagerung befähigt ist, wurde übrigens durch einen besonderen Versuch mit Hydrazobenzol festgestellt. Dieses geht bei längerer Behandlung mit Bisulfit in der Hitze in Benzidin über.

Die eben geschilderte Synthese des Phenonaphtocarbazols scheint großer Ausdehnung fähig zu sein, indem nicht nur an Stelle von Phenylhydrazin andere substituierte Hydrazine, z. B. p-Tolylhydrazin, treten können, sondern auch das β-Naphtol und seine Derivate können durch andere, gegenüber Sulfiten reaktionsfähige Verbindungen ersetzt werden.

---

2. Experimenteller Teil.

Kondensation von 2,3-Oxynaphtoësäure und Phenylhydrazin.

1,2-Phenonaphtocarbazol-N-sulfonsäure.

19 g β-Oxynaphtoësäure, in Alkali gelöst, wurden mit 11 g Phenylhydrazin und 120 ccm Bisulfit (36 prozent.) am Rückflußkühler gekocht, bis mit Mineralsäure keine Carbonsäure und mit Benzaldehyd nur noch Spuren von Phenylhydrazin nachweisbar waren. Hierzu war 18stündiges Erhitzen erforderlich. Beim Stehen in der Kälte schieden sich aus der dunkelbraunen Lösung hellgelbe kristallinische Massen ab, die abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen wurden. Aus der Mutterlauge ließ sich mit Kochsalz noch eine gewisse Menge carbazolsulfaminsaures Natrium aussalzen. Beim Lösen der Abscheidung in heißem Wasser hinterblieb ein geringer, etwas öliger Rückstand (a), der an der Luft erhärtete und dann

leicht zerreibbar war. Die mit wenig Alkali versetzte wäßrige Lösung ließ sich durch Kochsalz fast quantitativ in Form viereckiger mikroskopischer Blättchen aussalzen. Die Ausbeute an ausgesalzenem Produkt betrug 17,5 g = 70% der Theorie.

Beim Lösen des sulfaminsauren Salzes in heißem Alkohol hinterblieb ein kristallinischer Rückstand (b), dessen Untersuchung später beschrieben ist. Aus der alkoholischen Lösung kristallisierte das sulfaminsaure Natrium beim längeren Stehen ziemlich vollständig in schönen weißen Nädelchen aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes konnte in der Kälte durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäure die freie Sulfaminsäure erhalten werden. Diese kristallisierte aus der schwach sauren Lösung beim Stehen in weißen Blättchen, die sich beim Aufbewahren schnell blaugrün färbten. Zusatz von konzentrierter Säure bewirkte schon in der Kälte eine teilweise Abspaltung der Sulfongruppe.

I. 0,1458 g Substanz gaben bei 20° und 756 mm 5,5 ccm N.
II. 0,3358 g Substanz gaben 0,0727 g Na_2SO_4.
III. 0,2950 g Substanz gaben 0,2121 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{10}NSO_3Na$:	Gefunden:
M = 319	
N = 4,38	4,29 %
Na = 7,21	7,01 „
S = 10,03	9,86 „.

In der Sulfit-haltigen Mutterlauge des sulfaminsauren Natrons ließ sich das abgespaltene und an schweflige Säure gebundene Ammoniak beim Kochen mit Alkali leicht nachweisen.

Die Sulfaminsäure bildet ein in Wasser verhältnismäßig schwer lösliches Baryumsalz, das auf Zusatz von Baryumchlorid zur Lösung des Natriumsalzes kristallinisch ausfällt.

0,2381 g Substanz gaben 0,0753 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2S_2O_6Ba$:	Gefunden:
M = 729	
Ba = 18,79	18,59 %.

Der in Wasser unlösliche Rückstand (a), 0,8 g eines braunen Pulvers, wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und dadurch vom unlöslichen Schmutz getrennt. Durch Alkali als bräunliches, kristallinisches Pulver gefällt, wurde er nach dem

Trocknen aus absolutem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle mehrere Male umkristallisiert. Es schied sich, besonders beim Stehen, in schönen, glänzenden, säulenförmigen Nädelchen vom Schmelzp. 154° aus, die in Alkohol eine schöne blaue Fluorescenz zeigten.

I. 0,1785 g Substanz gaben bei 18° und 758 mm 18,8 ccm N.
II. 0,1063 g Substanz gaben 0,3194 g CO_2 und 0,0591 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$: M = 234	Gefunden:
C = 82,05	81,94 %
H = 5,98	6,17 „
N = 11,96	12,18 „.

Dieses o, o'-Diaminophenyl-α-naphtalin ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Mineralsäuren bildet es in Wasser leicht lösliche Salze, woraus die Base durch Alkalien und Natriumacetat als weißes, kristallinisches Pulver gefällt wird. Durch Diazotierung und Kombination der entstandenen Tetrazoverbindung mit einer sodaalkalischen R-Salzlösung entstand ein löslicher roter Farbstoff, wahrscheinlich die Tetrasulfonsäure eines Disazofarbstoffes. Der Farbstoff fixierte sich rot auf Wolle, ungebeizte Baumwolle wurde jedoch nur schwach rot angefärbt.

Durch Erhitzen des o, o'-Diaminophenyl-α-naphtalins über seinen Schmelzpunkt auf 160°—200° im Ölbade wurde Ammoniak abgespalten unter Bildung des Phenonaphtocarbazols vom Schmelzp. 135°. Diese Abspaltung von Ammoniak fand leicht und vollständig ohne Verkohlen und sonstige Nebenreaktionen bei Verwendung des salzsauren Salzes des o, o'-Diaminophenyl-α-naphtalins statt. Es spalteten sich Chlorammonium, das sich als Sublimat an den Gefäßwänden absetzte, und freie Säure ab, die mit Ammoniak Nebel bildete. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, um etwa noch vorhandenes, unverändertes Diaminoprodukt zu entfernen, welches jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser zeigte der Körper den Schmelzp. 135° des Phenonaphtocarbazols.

Die Darstellung der Acetylverbindung durch Erhitzen des o, o'-Diaminophenyl-α-napthalins mit Essigsäureanhydrid gelang nicht. Es wurde beim Eingießen in Wasser ein weißes, schmieriges Produkt erhalten, das nicht zur Kristallisation zu

bringen war. Die geringen Ausbeuten (etwa 0,4 g reine Substanz), in denen der Diaminokörper stets erhalten wurde, verhinderten eine weitere Untersuchung dieser Verbindung.

Der beim Lösen des sulfaminsauren Natriums in Alkohol hinterbleibende Rückstand (b) war in heißem Wasser löslich und daraus durch Säuren in mikroskopischen, spießigen, weißen Nadeln fällbar. Der Körper stellt offenbar eine Kernsulfonsäure des Carbazols dar, die wohl durch Umlagerung der Sulfaminsäure entstanden sein dürfte. Die Frage der Stellung der Sulfongruppe (wahrscheinlich im Naphtalinkern) muß vorläufig offen gelassen werden. Die Sulfonsäure bildet ein in heißem Wasser mit blauer Fluorescenz leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches Natriumsalz. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid kuppelt mit schwach violetter Farbe, während die Sulfaminsäure des Carbazols keinerlei Kombinationsvermögen zeigt.

0,1610 g Substanz gaben bei 19° und 751 mm 6,75 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{11}NSO_3$:	Gefunden:
M = 297	
N = 4,71	4,72 %.

Abspaltung der Sulfongruppe aus der Phenonaphtocarbazol-N-sulfonsäure.

Die Sulfaminsäure ist gegen verdünnte Mineralsäuren in der Kälte sehr beständig, auch durch Kochen mit Wasser wird sie nicht zersetzt. Konzentrierte Säuren fällen schon bei wenig erhöhter Temperatur (40°—50°) ein Gemisch der freien Sulfaminsäure und des durch Spaltung entstandenen Carbazols. Durch Erwärmen mit konzentrierten oder längeres Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf dem Wasserbade wird die Sulfongruppe quantitativ abgespalten, wobei sich das Phenonaphtocarbazol in Nädelchen abscheidet. Durch dieses Verhalten wird es ermöglicht, aus den Mutterlaugen der Sulfaminsäure durch einfaches Erhitzen mit Salzsäure alle darin noch verbliebenen Reste von Sulfaminsäure in Form der Carbazolbase abzuscheiden. Bei dieser Art der Behandlung der Carbazolsulfonsäure mit Säuren konnte eine Umlagerung in eine im Kern substituierte Sulfonsäure nicht beobachtet werden. Das hierbei als einziges Reaktionsprodukt faßbare Phenonaphtocarbazol wurde zu seiner vollkommenen Reinigung in Alkohol

heiß gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in Form schöner, weißer Nadeln vom Schmelzp. 135° gefällt.

I. 0,1645 g Substanz gaben bei 18° und 745 mm 9,33 ccm N.
II. 0,1526 g Substanz gaben 0,4946 g CO_2 und 0,0751 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{11}N$:	Gefunden:
M = 217	
C = 88,48	88,40 %
H = 5,06	5,43 „
N = 6,45	6,41 „ .

Das Carbazol hat nur sehr schwache basische Eigenschaften, insofern als es z. B. in Benzollösung mit gasförmiger Salzsäure kein Chlorhydrat gibt. Zum Vergleich mit dem Carbazol, das Schöpff dargestellt hatte, wurden noch das aus Benzol in roten Nadeln kristallisierende Pikrat und die aus absolutem Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 149° kristallisierende Acetylverbindung dargestellt.

Kondensation von β-Naphtol mit Phenylhydrazin.

Um das Verhalten von β-Naphtol gegen Phenylhydrazin in Gegenwart von Bisulfit zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt: 7,2 g β-Naphtol und 5,5 g Phenylhydrazin wurden mit 60 ccm Bisulfit (36proz.) und 30 ccm Wasser erst am Rückflußkühler und sodann wegen starken Stoßens in einem 130° heißen Ölbade mehrere Tage lang erhitzt, bis mit Benzaldehyd im Reaktionsgemisch kein Phenylhydrazin mehr nachweisbar war. Es wurden dieselben Körper wie im vorigen Versuch (mit β-Oxynaphtoësäure) erhalten, doch waren die Ausbeuten an Sulfaminsäure geringer; sie betrugen nur 46% der Theorie.

Umlagerung des Hydrazobenzols durch Bisulfit in Benzidin.

(Vgl. Einleitung S. 408).

Hydrazobenzol wurde längere Zeit mit verdünntem Bisulfit (1:1) auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktiosprodukt wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach zweimaligem Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin zeigte der Körper den konstanten Schmelzp. 122° des Benzidins.

Durch die Unlöslichkeit seines Sulfates, sowie durch die Farbstoffbildung beim Diazotieren und Kombinieren mit alka-

lischer R-Salzlösung wurde er weiter als Benzidin identifiziert. In der Sulfitmutterlauge konnte eine lösliche Sulfonsäure nicht nachgewiesen werden.

Kondensation von p-Tolylhydrazin und 2,3-Oxynaphtoësäure. 2'-Methyl-1,2-Phenonaphtocarbazol-N-sulfonsaures Natrium.

Der Ansatz von 8,5 g gereinigter β-Oxynaphtoësäure (in Alkali gelöst), 6,1 g p-Tolylhydrazin und 60 ccm Bisulfit (36° Bé) wurde am Rückflußkühler 8—9 Stunden lang erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Kristalle aus, die nur Spuren von β-Naphtol und p-Tolylhydrazin enthielten. In der Mutterlauge war ebenfalls neben β-Naphtol nur wenig p-Tolylhydrazin nachweisbar; auch erwies sich die Mutterlauge als vollkommen frei von Tolunaphtocarbazolsulfonsäure, da beim längeren Erhitzen einer Probe mit Mineralsäure keine Bildung des freien Carbazols zu bemerken war. Die aus Nadeln bestehende kristallinische Ausscheidung wurde aus heißem, etwas alkalihaltigem Wasser (um β-Naphtol zu binden) umkristallisiert. Das Natriumsalz der Sulfaminsäure wurde nach zweimaliger Kristallisation in langen, weißen, feinen Nadeln gewonnen. Aus den wäßrigen Mutterlaugen konnte die noch darin enthaltene Sulfaminsäure durch Kochsalz vollständig in Form von sternartig gruppierten Nädelchen ausgesalzen werden.

0,2102 g Substanz gaben bei 22° und 752 mm und 7,9 ccm N.

Berechnet für $C_{17}H_{12}NSO_3Na$:	Gefunden:
M = 333	
N = 4,20	4,21 %.

Durch Kochen des sulfaminsauren Natriums mit mäßig konzentrierter Salzsäure wurde die Sulfongruppe vollkommen abgespalten, wobei sich das entsprechende Carbazol in weißen Nädelchen ausschied. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte der Körper den Schmelzp. 181° des 2'-Methyl-1,2-Phenonaphtocarbazols, das von Ullmann bereits aus p-Tolylaziminonaphtalin dargestellt worden ist.[1])

Dresden, im Februar 1908.

[1]) Ann. Chem. 332, 103.

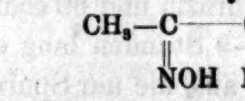
Über die Darstellung von Dimethylglyoxim;

von

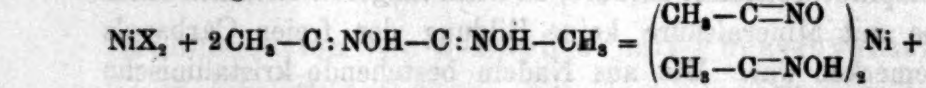
A. Gandarin.

(Aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.)

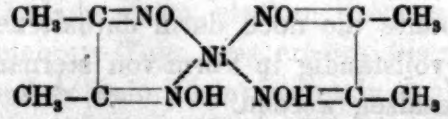
Bekanntlich ist das Dimethylglyoxim:



das empfindlichste der zur Zeit bekannten Reagenzien[1]) auf Nickel. Mit Nickelsalzen (namentlich in ammoniakalischer Lösung) zusammengebracht, reagiert es nach der folgenden Gleichung:



unter Bildung des hochroten und fast vollständig unlöslichen Nickeldimethylglyoxims, welchem nach den Untersuchungen von L. Tschugaeff[2]) höchstwahrscheinlich die folgende Konstitution zukommt:



Die Empfindlichkeit der Dimethylglyoximreaktion ist sehr groß; es lassen sich damit noch 0,0025 mg Nickel (in 5 ccm einer $^1/_{2000000}$ Ni-haltenden Lösung) bequem nachweisen. Auch gibt noch 0,1 mg Nickel in Gegenwart der 5000fachen Menge Kobalt deutliche Farbenreaktion.[3]) Das Dimethylglyoxim hat für die analytische Praxis noch ganz besonders an Interesse gewonnen, nachdem Kraut[4]) gezeigt hat, daß man mit Hilfe dieses Reagenz (unter Verwendung von Schwefelammonium)

[1]) L. Tschugaeff, Ber. 38, 2520. Untersuchungen über Komplexverbindungen, Moskau 1906, S. 63; Compt. rend. 145, 679 (1907).

[2]) A. a. O. Vgl. auch Z. f. anorg. Ch. 46, 144 (1905).

[3]) Die Gegenwart von vielen anderen Metallen, z. B. von Mg, Zn, Cd usw., übt auf die Reaktion ebenfalls keinen störenden Einfluß aus. Compt. rend. 145, 681.

[4]) Z. f. angew. Chem. 19, 1793 (1906).

auch Co in Gegenwart von Ni nachweisen kann, und vor allem, nachdem Brunk[1]) auf das Verhalten dieser Substanz gegenüber Nickelsalzen eine recht genaue Methode zur quantitativen Nickelbestimmung gründete. Leider stand aber noch vor kurzem der allgemeineren Verwendung des Dimethylglyoxims zu analytischen Zwecken sein unverhältnismäßig hoher Preis entgegen. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. L. Tschugaeff habe ich nun einige Versuche angestellt, um ein bequemeres und billigeres Verfahren zur Herstellung der in Frage stehenden Substanz aufzufinden.

Als Ausgangsmaterial wurde das zur Zeit sehr leicht zugängliche Methyläthylketon[2]) benutzt, welches zunächst mit Amylnitrit und HCl nitrosiert, worauf dann die Isonitrosoverbindung oximiert wurde:

$$C_2H_5-CO-CH_3 + HNO_2 = CH_3C(NOH)-CO-CH_3 + H_2O.$$

$$CH_3-C:(NOH)-CO-CH_3 + NH_2OH = CH_3-C:(NOH)-C:(NOH)-CH_3 + H_2O.$$

Das Nitrosieren wurde nach dem von O. Diels[3]) ausgearbeiteten Verfahren ausgeführt.

Zu einer frisch bereiteten Lösung von 850 ccm Methyläthylketon und 30 ccm Salzsäure (sp. Gew. 1,19) wurden allmählich 1000 ccm Amylnitrit unter lebhaftem Turbinieren hinzugefügt.

Zweckmäßig läßt man das Amylnitrit zu dem in einer weithalsigen Flasche enthaltenen Reaktionsgemisch in dünnem Strahle mittels eines Tropftrichters während $1^1/_2$ Stunden fließen[4]), und sorgt durch gehörige Kühlung mit Eiswasser dafür, daß sich die Temperatur bei 40°—50° hält. Sobald die Operation zu Ende ist, fügt man zum Reaktionsgemisch 800 g Eis und versetzt dasselbe mit einer Auflösung von 378 g NaOH in 800 ccm Wasser. Durch ca. $^1/_2$-stündiges Umschütteln (event. auf einer Schüttelmaschine) wird die gesamte Menge der Isonitrosoverbindung in die alkalische Lösung

[1]) Z. f. angew. Chem. 20, 834, 1844 (1907)

[2]) Es wurde die „technische", bei Kahlbaum käufliche Sorte benutzt.

[3]) Ber. 35, 3292.

[4]) Das Umrühren der Reaktionsflüssigkeit wurde mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung besorgt, welche in den Arbeiten des chem. Labor. d. k. techn. Hochschule zu Moskau (III, 32) beschrieben ist und von F. Hugershoff in Leipzig geliefert wird.

gebracht, letztere von der (oberen) Amylalkoholschicht getrennt, ein paarmal mit je $^1/_2$ Liter Äther extrahiert und ohne weiteres[1]) auf Dioxim verarbeitet. Selbstverständlich ist es hierbei von Wichtigkeit, das verhältnismäßig teuere Hydroxylaminin möglichst vollständig auszunutzen. Es ist deshalb empfehlenswert, zunächst durch einen Vorversuch die eben genügende Menge von salzsaurem Hydroxylamin festzustellen. Zu diesem Zwecke versetzt man 100 ccm der alkalischen Isonitrosolösung mit der theoretisch erforderlichen Menge[2]) Hydroxylaminchlorhydrat. Das Gewicht der wie weiter angegeben in Freiheit gesetzten und abgepreßten Dioximmenge sei hierbei a Gramm; dann läßt sich die Menge des Hydroxylaminchlorhydrats x, welche zur Verarbeitung der gesamten alkalischen Flüssigkeit erforderlich ist, folgendermaßen berechnen:

$$x = \frac{656\,(v - 100)\,a}{109500} \text{ Gramm.}$$

Die auf solche Weise festgestellte Menge Hydroxylaminchlorhydrat wird in wenig Wasser aufgelöst, zur alkalischen Lösung hinzugefügt und in einem geräumigen Kolben ca. 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmasse mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, das abgeschiedene Dioxim abgesaugt, gründlich mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Man erhält so in der Regel ein fast farbloses, zu analytischen Zwecken vollkommen geeignetes Präparat. Will man dasselbe noch weiter vereinigen, so kocht man es mit etwa dem doppelten Gewicht Alkohol aus und filtriert an der Saugpumpe. Die etwaigen Verunreinigungen verbleiben hierbei im Filtrat. Man kann die Verbindung auch aus viel heißem Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkristallisieren.

Man erhält bei obigen Mengen der Ingredienzien leicht 650—700 g Dioxim. Von dem angewandten salzsaurem Hydroxylamin ließen sich hierbei über 70% ausnutzen.[3])

---

[1]) Bei den obigen Operationen kommt es vor allem auf die Qualität des Amylnitrits, ferner auf genügend lebhaftes Umrühren, allmähliches Vermischen der Reagenzien und sorgfältiges Einhalten der Reaktionstemperatur an.

[2]) Ist v das gesamte Volumen der alkalischen Lösung, so erhält man die für 100 ccm derselben erforderliche Menge Hydroxylaminchlorhydrat nach der Formel

$$\frac{680 \times 100}{v} \times 0{,}965 \text{ Gramm.}$$

[3]) Die Kosten der Ausgangsmaterialien (Methyläthylketon, Amylnitrit, Äther, Natriumhydrat und Hydroxylaminchlorhydrat) betragen nicht mehr als 4 Mark pro 100 g Dioxim (gegenüber dem Verkaufspreis (ca. 40 Mk.). Im Verlaufe eines Arbeitstages lassen sich bequem 1—$1^1/_2$ Kilogr. Dioxim darstellen.

Zur Kenntnis der komplexen Säuren I;

von

A. Miolati.

1. Über die Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen;

von

A. Miolati und R. Pizzighelli.

Es ist schon von verschiedenen Seiten versucht worden, durch elektrische Leitfähigkeitsmessung gemischter Lösungen von zwei Säuren die Frage zu entscheiden, ob die letzteren das Vermögen haben, komplexe Verbindungen zu bilden.

So haben A. Rosenheim und A. Bertheim[1]) „die molekulare Leitfähigkeit der betreffenden Säuren einzeln und in gemischter Lösung bestimmt und verglichen, ob die für die gemischten Lösungen erhaltenen Werte von der bei Nichtkomplexbildung zu erwartenden rein additiven Beschaffenheit der Zahlen (aus den Leitfähigkeitszahlen der Komponenten unter Berücksichtigung eines geringen Rückganges der Dissoziation) wesentlich abwichen."

Denselben Weg haben auch H. Grossmann und H. Krämer[2]) verfolgt. Sie konnten die Resultate von Rosenheim und Bertheim bestätigen, ohne sie wesentlich zu erweitern. Alle genannten Forscher haben als eine der Säuren stets Molybdänsäure angewandt, und haben nachgewiesen, daß einige Säuren (wie Essigsäure und Borsäure) fast ohne Einfluß auf die Leitfähigkeit von Molybdänsäurelösungen sind, während andere dieselbe vermehren (Wein- und Äpfelsäure) oder vermindern (Oxalsäure und Jodsäure).

Ein anderes Verfahren haben E. Rimbach und C. Neizert[3]) und vor ihnen R. Hofmann[4]) angewandt.

---

[1]) Z. anorg. Ch. 34, 427 (1903).
[2]) Ber. 36, 1606 (1903).
[3]) Z. anorg. Ch. 52, 397 (1907).
[4]) Z. physik. Ch. 45, 584 (1903).

Diese Forscher haben von der Theorie der isohydrischen Lösungen Gebrauch gemacht: sie stellten Lösungen der zu untersuchenden Säuren her, die mit einer dritten Säurelösung, und infolgedessen auch unter sich, isohydrisch waren, und bestimmten dann die Abweichungen der spezifischen Leitfähigkeit der Mischung von dem berechneten Werte.

Nach dieser Methode haben Rimbach und Neizert die Mischungen von Molybdänsäure und einigen anorganischen (H_3PO_4, H_3AsO_4, BO_3H_3, HJO_3, $H_2Cr_2O_7$) und mit vielen organischen Säuren untersucht. Die Abweichungen von den berechneten Werten waren in vielen Fällen sehr groß und positiv, so daß die Bildung von komplexen Verbindungen nicht in Zweifel gezogen werden kann. In anderen Fällen dagegen haben Rimbach und Neizert kleinere und negative Abweichungen (3—10 %) beobachtet, was nach ihnen bloß auf eine Vermehrung der Ionenreibung im Gemisch zurückzuführen ist, obschon für einige Säuren und deren Salze (Oxalsäure und Jodsäure) die Existenz von komplexen Molybdänsäureverbindungen außer Frage steht. Die Molybdoxalate und die Molybdojodate wären nach ihnen Produkte des Kristallisationsprozesses oder beständen allenfalls nur in konzentrierter Lösung.

Gegen letztere Schlußfolgerung hat sich Grossmann[1]) gewendet und hervorgehoben, daß eine Verminderung der Leitfähigkeit gegenüber der nach der Theorie der isohydrischen Lösungen berechneten auch durch die Bildung eines langsam wandernden Anions, wie bei Molybdänoxalsäure tatsächlich beobachtet worden ist, bedingt sein kann.

Die Verwendung der elektrischen Leitfähigkeit als „Indikator" für die Komplexbildung ist jedenfalls sehr vorteilhaft, da sie gegenüber den Änderungen der Konzentration und der Natur der Ionen sehr empfindlich ist; will man aber, speziell in chemischer Hinsicht, brauchbare Resultate erhalten, so muß man den „Indikator" in zweckentsprechender Weise verwenden.

Die bis jetzt ausgeführten Bestimmungen haben diejenigen Säuren angezeigt, welche sich mit Molybdänsäure kondensieren können; sie haben aber keine Auskunft gegeben über die

[1]) Z. anorg. Ch. 54, 40 (1907).

Natur der in Lösung existierenden Verbindungen. Und dies ist eigentlich der interessanteste Fall der Sache, besonders für diejenige Körperklasse, die schlechthin „komplexe Säuren" genannt wird, und die eine Fülle von Verbindungen enthält, welche alle möglichen Molekularverhältnisse aufweisen.

Gerade zum Studium der klassischen komplexen Säuren sind die physikalisch-chemischen Methoden besonders angezeigt, da die gewöhnliche chemische Analyse nicht mehr leisten kann, als sie vermag. Man kann wirklich nicht ein halbes Lächeln zurückhalten, wenn man Formeln wie die folgende,

$$22\,WO_3 . P_2O_5 . 7\,BaO + 59^1/_2\,H_2O,$$

sieht oder die gefundene Menge eines der Komponenten in Tausendsteln eines Milligramm angegeben findet! Man bedenke, daß für die zitierte Formel ein P_2O_5-Gehalt von 1,93% berechnet ist und daß 1 Mol. Wasser bloß 0,024% entspricht!

Will man aber trotzdem annehmen und zugeben, daß die erzielten analytischen Resultate richtig seien, so kann man doch nicht allen erhaltenen analysierten und gebuchten Niederschlägen und Kristallisationen die Merkmale von chemischen Individuen zuerkennen. So z. B. hat man gewöhnlich bei der Bildung von Niederschlägen mittels Metallsalzen auf die mehr oder weniger weitgehende Zersetzung des angewandten, gelösten, komplexen Salzes oder der Säure keine Rücksicht genommen, eine Zersetzung, die manchmal bedeutend ist oder sehr bedeutend werden kann, falls das zugefügte Metallsalz mit einem oder mit beiden Komponenten des komplexen Anions unlösliche Verbindungen gibt. So kann man beispielsweise, wie sich der eine von uns überzeugen konnte, durch genügend langes Einwirken eines Überschusses von Silberacetat auf Phosphormolybdänsäure (1:12) eine Mischung von Silberphosphat und Silbermolybdat erhalten. Ist die Einwirkung des Silberacetats nicht genügend lang, so kann man Niederschläge von jeder möglichen Zusammensetzung erhalten.

Es sei weiter nur an die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen gedacht, und man wird leicht zugeben, daß eine Methode, welche uns, ohne das Gleichgewicht einer Lösung zu zerstören, einige der Verhältnisse angibt, in denen sich eine Säure mit einer anderen zu verbinden vermag, nützliche Anhaltspunkte zum Studium der Konstitution der komplexen

Säuren liefern kann. Wir werden weiter unten einige Resultate mitteilen, die trotz ihrer Unvollkommenheit ein gewisses Interesse bieten.

Die von uns angewandte Methode ist recht einfach, sie lehnt sich an die Anwendung der elektrischen Leitfähigkeit als Indikator bei Neutralisationsversuchen[1]) an.

Fügt man zu einer Lösung des Körpers A eine wachsende Menge des Körpers B, welcher mit A reagieren kann, so wird sich irgend eine Eigenschaft der Lösung (z. B. die spezifische elektrische Leitfähigkeit) linear ändern, sobald in der Lösung nur ein einziger Vorgang (z. B. die Bildung einer neuen Molekülgattung) stattfindet, welcher die erwähnte Eigenschaft beeinflußt.

Hat sich der Vorgang vollzogen, so wird ein weiteres Hinzufügen von B zu A die als Indikator verwendete Eigenschaft in einem anderen Maße beeinflussen als vorher. Bei der graphischen Darstellung der Änderungen in den Werten jener Eigenschaft wird man infolgedessen eine Unstetigkeit beobachten, gerade an dem Punkte, welcher dem Ende des Vorganges entspricht.

Finden zwei Vorgänge nacheinander statt, so wird man zwei Unstetigkeiten in der graphischen Darstellung beobachten. Man hat dann nur zu sehen, ob die Menge des Körpers B, welche der Unstetigkeit in dem Diagramm entspricht, in einem gewissen Molekularverhältnisse zu der Menge des Körpers A steht, um zu folgern, welche Verbindung sich unter den Versuchsbedingungen zwischen A und B gebildet hat.

Wenn zwei Vorgänge gleichzeitig stattfinden, so wird sich die Änderung der gebrauchten Eigenschaft nicht linear vollziehen, sondern nach der Gleichung einer Kurve. Die Interpretation der graphischen Darstellung kann nicht ohne weiteres gemacht werden, und man muß alsdann mit Vorsicht verfahren.

Wir haben die Mischungen von verschiedenen Säuren und von einem Salz mit Molybdänsäure untersucht; die Anwendung

[1]) Kohlrausch, Z. physik. Ch. 12, 120 (1893); Whitney, Z. physik. Ch. 20, 45 (1895); Miolati, Z. anorg. Ch. 22, 445 (1900); Miolati u. Mascetti, Gazz. Chim. Ital. 30, I, 93 (1901); Düllberg, Z. physik. Ch. 45, 129 (1903).

der letzteren Säure erscheint zweckmäßig wegen ihrer sehr ausgesprochenen Tendenz zur Komplexbildung und auch der Leichtigkeit wegen, mit welcher man Lösungen ihrer gelben Modifikation herstellen kann.

Für jedes Körperpaar haben wir eine Reihe von Lösungen hergestellt, die in demselben Volum [25 ccm] immer die gleiche Menge des ersten Körpers (1 ccm einer Lösung von bekanntem Gehalt), neben wechselnden Mengen Molybdänsäure enthielten. Diese Lösungen wurden gewöhnlich 15—20 Tage lang bei der Meßtemperatur sich selbst überlassen. Diese Vorsicht ist absolut notwendig, da die Bildung von komplexen Molybdänsäureverbindungen, wie bekannt, ein Vorgang ist, der eine gewisse Zeit zu seiner Vollendung erfordert, eine Zeit, die man abwarten muß, wenn man nicht die Leitfähigkeit eines vorübergehenden Zustandes messen will.

Man kann nicht beurteilen, inwieweit die im Anfang zitierten Forscher diesen Umstand berücksichtigt haben; davon hängt die Zuverlässigkeit ihrer Messungen ab.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Mischungen wurde nach der üblichen Methode bestimmt; die Versuchstemperatur war 25°; die Leitfähigkeit des angewandten Wassers, die übrigens sehr klein war, wurde nicht abgezogen.

I. Phosphorsäure und Molybdänsäure.

1 ccm der Phosphorsäurelösung enthielt 0,01961 g H_3PO_4.
1 ccm der Molybdänsäurelösung enthielt 0,0288 g MoO_3.

ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 pro 1 Mol. H_3PO_4	$\varkappa$	ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 pro 1 Mol. H_3PO_4	$\varkappa$
0	—	1,850	13	8,658	8,263
1	0,666	2,401	14	9,324	8,749
2	1,332	3,008	15	9,990	9,168
4	2,664	3,827	16	10,656	9,344
5	3,330	4,380	17	11,322	9,545
6	3,996	4,802	18	11,988	9,644
7	4,662	5,252	19	12,654	10,08
8	5,328	5,784	20	13,320	10,28
9	5,994	6,230	21	13,986	10,66
10	6,660	6,744	22	14,652	10,91
11	7,326	7,215	23	15,318	11,17
12	7,992	7,702	24	15,984	11,47

Nach diesen Zahlen wurde Fig. 1 gezeichnet. Man sieht daraus in deutlicher Weise, daß unter den obwaltenden Konzentrationsverhältnissen die Phosphorsäure sich nur in einem einzigen Verhältnis mit der Molybdänsäure verbindet. Das Verhältnis $P_2O_5 : MoO_3 = 1:20$ ist in der Reihe der Phosphormolybdate mehrfach beobachtet worden. Obschon für einige dies Verhältnis aufweisenden Verbindungen bewiesen wurde, daß sie der Duodekareihe angehörten, so bleibt doch unter anderen noch das von Debray[1]) und später von W. Gibbs[2]) erhaltenes Silbersalz:

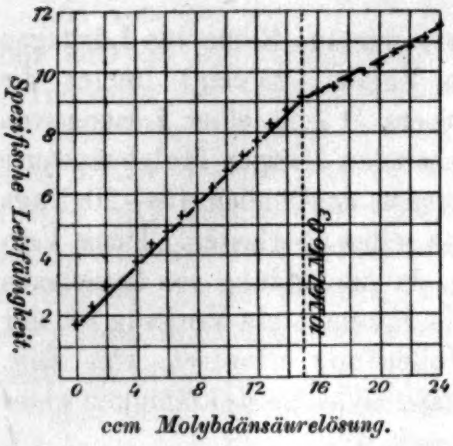


Fig. 1.

$$P_2O_5 . 20\,MoO_3 . 7\,Ag_2O + 24\,aq.,$$

welches für die Frage nach der Basizität der komplexen Säure von besonderer Wichtigkeit ist.

Rosenheim und Bertheim (a. a. O.) waren auf Grund ihrer Messungen zu dem Resultat gekommen, „daß für konzentrierte ($^1/_{16}$-norm.) Lösungen das Maximum der Leitfähigkeit[3]) mit der Phosphordekamolybdänsäure erreicht zu sein scheint;“ doch war, unserer Ansicht nach, diese Schlußfolgerung nicht unbedingt aus ihren Zahlen zu ziehen.

Man kann aus den Resultaten unserer Messungen die wichtige Schlußfolgerung ziehen, daß die Phosphorduodekamolybdänsäure in verdünnter [etwa $^1/_{125}$-norm.[4])] wäßriger Lösung in Phosphordekamolybdänsäure und freie Molybdänsäure zerlegt sein muß. Für die Existenz der Duodekaverbindung, die zweifellos dargestellt werden kann und von welcher gut definierte Salze bekannt sind, ist wahrscheinlich

---

[1]) Compt. rend. 66, 704 (1868).

[2]) Researches on the complex inorganic. acids. 3. Part. Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Vol. XVII, p. 75.

[3]) Molekulare.

[4]) Normalität auf das ganze Molekül bezogen.

eine geringere Verdünnung nötig, oder die Anwesenheit von starken Mineralsäuren. Die Salze mit dem Verhältnis P_2O_5: $MoO_3 = 1:24$, die in der analytischen Chemie von so großer Wichtigkeit sind, werden in der Tat bei Anwesenheit von Salpetersäure erhalten.

Es ist möglich, daß man ein anderes Bild vom Gang der Kondensation zwischen Phosphor- und Molybdänsäure erhalten wird, wenn man in konzentrierterer oder in salpetersäurehaltiger Lösung arbeiten würde; jedenfalls sind die Kondensationsprodukte verschieden, wenn man statt Phosphorsäure das Dinatriumphosphat anwendet, wie die folgende Messungsreihe zeigt.

II. Binatriumphosphat und Molybdänsäure.

1 ccm der Phosphatlösung enthielt 0,02082 g HNa_2PO_4.
1 ccm der MoO_3-Lösung enthielt 0,01805 g MoO_3.

ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 pro 1 Mol. HNa_2PO_4	$\varkappa$	ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 pro 1 Mol. HNa_2PO_4	$\varkappa$
0	—	1,092	4,5	3,853	1,513
0,5	0,428	1,056	5	4,282	1,649
1	0,856	1,056	8	6,850	2,598
1,5	1,284	1,070	10	8,563	3,346
2	1,713	1,081	12	10,276	4,350
2,5	2,141	1,102	14	11,988	5,216
3	2,569	1,132	15	12,845	5,690
3,5	2,997	1,225	17	14,557	6,601
4	3,425	1,339			

Nach diesen Zahlen wurde die Figur 2 gezeichnet. Sie enthält auch die Kurve, welche die Summe der spezifischen Leitfähigkeit der Komponenten darstellt. Aus den Messungen von A. Rosenheim und A. Bertheim (a. a. O.) haben wir die spezifische Leitfähigkeit der Molybdänsäure berechnet und derjenigen der Phosphatlösung hinzuaddiert.

Die erhaltenen Zahlen sind hier angegeben:

v	Λ	x'	g MoO_3 in 25 ccm Lösung	ccm unserer Lösung	$1{,}092 + x'$
16,56	98,28	5,935	0,21752	12,05	7,027
33,12	130,1	3,928	0,10876	6,03	5,020
66,24	150,0	2,265	0,05438	3,015	3,357
132,48	159,7	1,205	0,02769	1,507	2,297
176,3	160,3	0,9103	0,02046	1,1	2,0023

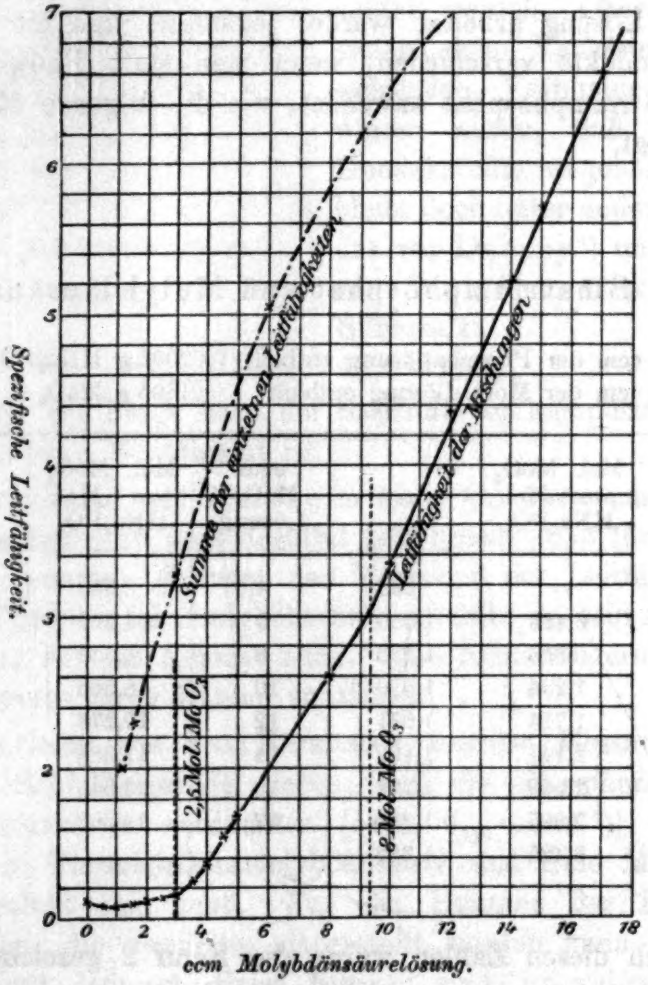


Fig. 2.

Aus Fig. 2 sieht man deutlich, daß die spezifische Leitfähigkeit rapider anzusteigen anfängt, wenn man das Verhältnis $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5$ erreicht hat. Salze, welche dieses Verhältnis aufweisen, sind ja bekannt; sie bilden die sogenannten „weißen Phosphormolybdate". Nach den Untersuchungen von

C. Friedheim[1]) scheint in der Tat folgende Verbindungsreihe zu existieren:

$$6K_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 10MoO_3.$$
$$H_2O \cdot 5K_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 10MoO_3.$$
$$2H_2O \cdot 4K_2O \cdot 2P_2O_5 \cdot 10MoO_3.$$

Ob diese Verbindungen 4 Atome Phosphor enthalten oder nur zwei, wie von verschiedenen Seiten angenommen wird, mag dahingestellt bleiben. Die Frage nach dem Molekulargewicht der komplexen anorganischen Säuren ist noch experimentell zu beantworten. Bei unseren Versuchen handelt es sich, vor der Hand, bloß darum, die Verhältnisse festzustellen, in welchen die Komponenten bei der Bildung komplexerer Anionen zusammentreten, und in dieser Hinsicht sehen wir aus Curve 2, daß, nachdem das Verhältnis $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5$ übertroffen ist, die Leitfähigkeit nicht immer stetig zunimmt, sondern daß man eine neue Richtungsänderung beobachtet, wenn das Verhältnis $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 16$ erreicht ist.

Die Unstetigkeit ist nicht sehr deutlich ausgesprochen, aber immerhin vorhanden. Es wäre notwendig, um sichere Schlüsse ziehen zu können, die Versuche unter etwas verschiedenen Bedingungen zu wiederholen. Wir wollen aber bemerken, daß unter den Phosphormolybdaten sich nur ein Salz mit diesem Verhältnis vorfindet, und zwar ein von Gibbs erhaltenes und analysiertes Ammoniumsalz:

$$3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 16MoO_3 + 14\ aq.$$

Es sind aber die Salze:

$$5(NH_4)_2O \cdot As_2O_5 \cdot 16MoO_3 + 9\ aq,$$
$$CaO \cdot P_2O_5 \cdot 16WO_3 + 3\ aq,$$
$$4K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 16WO_3 + 19\ aq,$$
$$6(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 16WO_3 + 10\ aq,$$
$$6Ag_2O \cdot As_2O_5 \cdot 16WO_3 + 11\ aq,$$

beschrieben worden, welche dasselbe Verhältnis zwischen den Komponenten des komplexen Anions aufweisen.

Übersieht man die Verhältnisse zwischen Phosphorsäure und Molybdänsäure, die in den komplexen Phosphormolybdaten (mehr oder minder sicher) beobachtet sind, und zwar:

$P_2O_5 : MoO_3 = 1:24;\ 1:20;\ 1:18;\ 1:17;\ 1:16;\ 1:15;\ 1:5;\ 1:4;\ 1:2,$

[1]) Z. anorg. Ch. 4, 275 (1893).

so sieht man, daß unsere Versuche nur die Existenz von einigen derselben bestätigt haben. Unsere Versuche beziehen sich aber auf ziemlich verdünnte Lösungen, und man könnte sagen, daß die von uns beobachteten Verhältnisse den beständigeren Anionen entsprechen. In konzentrierteren Lösungen können auch andere Anionen beständig sein, doch glauben wir, daß die oben zitierten Verhältnisse nicht alle gleich wahrscheinlich oder sicher sind.

III. Arsensäure und Molybdänsäure.

Ähnlich wie die Phosphorsäure vermag auch die Arsensäure sich mit Molybdänsäure in verschiedenen Verhältnissen zu kondensieren.

Seligsohn[1]) war der erste, welcher eine Analyse des gelben Ammoniumsalzes veröffentlichte, deren Bildung schon Berzelius und Sonnenschein durch Einwirkung bei erhöhter Temperatur von Arseniksäure auf molybdönsaures Ammon beobachtet hatten.

Die gefundene Zusammensetzung wurde durch die Formel:

$$3\,(NH_4)_2O\,.\,As_2O_5\,.\,6\,(H_2O\,.\,4\,MoO_3)$$

ausgedrückt.

H. Seyberth[2]) gelang es dagegen, eine weiße Säure und einige Salze derselben zu bereiten, in welchen das Verhältnis $As_2O_5 : MoO_3 = 1 : 7$ gefunden wurde.

In demselben Jahre beschrieb Debray[3]) zwei kristallisierte Arsenmolybdänsäuren, die er durch Zersetzung des bekannten Ammoniumarsenmolybdats mit Königswasser und Eindunsten der erhaltenen Lösung bis zur Syrupskonsistenz erhielt. Eine dieser Säuren stellte gelbe trikline Prismen dar, von der Zusammensetzung:

$$H_3AsO_4\,.\,10\,MoO_3\,.\,+\,aq.$$

die andere weiße rhombische Prismen von der Formel:

$$As_2O_5\,.\,6\,MoO_3\,+\,16\,aq.$$

Für die bekannten gelben Ammonium- und Kaliumsalze teilt Debray die Formel:

---

[1]) Dies. Journ. [1] **67**, 470 (1856).
[2]) Ber. **7**, 391 (1874).
[3]) Compt. rend. **78**, 1408 (1874).

$(NH_4)_3AsO_4 . 10\,MoO_3$ bezw.
$K_3AsO_4 . 10\,MoO_3$

mit. Für das lufttrockene Ammoniumsalz seiner weißen Säure fand er dagegen die Zusammensetzung:

$$4(NH_4)_2O . As_2O_5 . 6\,MoO_3 + aq.$$

Gibbs[1]) stellte zusammen, was über die Arsenmolybdänsäuren bekannt war, und gab die Analyse eines durch Vermischen wäßriger Lösungen von Ammoniumarseniat und Ammoniummolybdat von ihm dargestellten Salzes, welches der Formel

$$5(NH_4)_2O . H_2O . As_2O_5 . 16\,MoO_3 + 8\,aq.$$

entsprach. Er hat auch in ganz analoger Weise das entsprechende Kaliumsalz erhalten. Nach Gibbs ist die Existenz der Säuren:

$$As_2O_5 . 22\,MoO_3 . x\,aq \text{ und } As_2O_5 . 24\,MoO_3 . x\,aq.$$

höchst wahrscheinlich.

Pufahl[2]) hat durch Anwendung der Finkenerschen Darstellungsmethode (d. h. Zersetzung von normalem Baryummolybdat durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart der berechneten Menge der an die Molybdänsäure zu bindende Säure, in seinem Falle Arsensäure) sowohl eine farblose Säure, $As_2O_5 . 6\,MoO_3 . 18$ (oder 10) H_2O, als auch eine gefärbte Säure, $As_2O_5 . 18\,MoO_3 + 28\,H_2O$ bezw. $38\,H_2O$, erhalten. Die gefärbte Säure mit $28\,H_2O$ ist rot-orange, ähnlich wie Kaliumbichromat, gefärbt, diejenige mit $38\,H_2O$ ist gelb. Pufahl hat eine ganze Reihe von Salzen, mit 6 und mit $18\,MoO_3$ für $1\,As_2O_5$ erhalten, von welchen die am meisten basischen

$3\,Ag_2O . As_2O_5 . 6\,MoO_3 + aq.$ und dgl.
$6\,Tl_2O . As_2O_5 . 18\,MoO_3 + x\,aq.$
$6\,Ag_2O . As_2O_5 . 18\,MoO_3 + 22\,aq.$

besonders hervorzuheben sind.

Wie man sieht, ist die Zusammensetzung der gelben freien Säure von Pufahl verschieden von derjenigen, die Debray angegeben hatte. Außerdem konnte Pufahl weder das von Debray beschriebene gelatinöse Ammoniumsalz $4(NH_4)_2O$.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 3, 406.
[2]) Ber. 17, 217 (1884) und Inaug.-Diss., Leipzig 1888.

$As_2O_5.6MoO_3 + aq.$, noch die nach Seyberth 7 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. As_2O_5 enthaltende farblose Säure erhalten.

Endlich haben Friedheim und Mach[1]) durch Kochen von Arsensäure, bezw. Kalium- und Natriumarseniat, mit Molybdänsäure, beide in verschiedenen Verhältnissen angewandt, die von Pufahl beschriebenen Arsenmolybdänsäure und deren Salzen wieder erhalten; bei ihren Versuchen aber sind sie auch zu Salzen gelangt, in welchen das Verhältnis As_2O_5:MoO_3 gleich oder annähernd gleich 1:2 bezw. 1:4; 1:5; 1:12 und 1:16 war.

Für die gelben Kali- und Ammonverbindungen, die in der Wärme und bei Gegenwart von Salpetersäure entstehen, hat Pufahl die Formel $3R_2O.As_2O_5.24MoO_3$ gefunden.

Die Verhältnisse, in welchen sich Arsen- und Molybdänsäure verbinden könnten, wären demnach sehr mannigfach. Ob sie alle wirklich chemischen Verbindungen entsprechen, mag dahingestellt bleiben. Wir haben uns vor der Hand auf die Untersuchung der Mischungen von Arsen- und Molybdänsäure nach der oben geschilderten Methode beschränkt.

1 ccm der angewandten H_3AsO_4-Lösung enthielt 0,0456 g H_3AsO_4.
1 ccm „ „ MoO_3- „ „ 0,02972 g MoO_3.

ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 für 1 Mol. H_3AsO_4	x	ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 für 1 Mol. H_3AsO_4	x
0	—	2,175	12	7,714	12,45
1	0,643	3,336	13	8,356	13,15
2	1,286	4,642	14	8,999	13,88
3	1,928	5,791	15	9,642	14,46
4	2,571	6,749	16	10,285	14,85
5	3,214	7,584	17	10,910	15,30
6	3,857	8,427	18	11,534	15,76
7	4,500	9,053	19	12,213	16,19
8	5,142	9,840	20	12,856	16,53
9	5,785	10,50	21	13,481	16,90
10	6,428	11,11	22	14,106	17,10
11	7,070	11,81			

Den soeben mitgeteilten Zahlen entspricht die Fig. 3. Man sieht daraus mit Deutlichkeit, daß die Arsensäure sich unter

[1]) Z. anorg. Ch. 2, 314 (1892).

den vorhandenen Verdünnungsverhältnissen (Lösung etwa $^1/_{78}$ norm. auf H_3AsO_4 bezogen) mit der Molybdänsäure in zwei bestimmten Verhältnissen

$$As_2O_5 : MoO_3 = 1:5 \text{ und } 1:20$$

verbindet.

Arsensäure und Molybdänsäure.

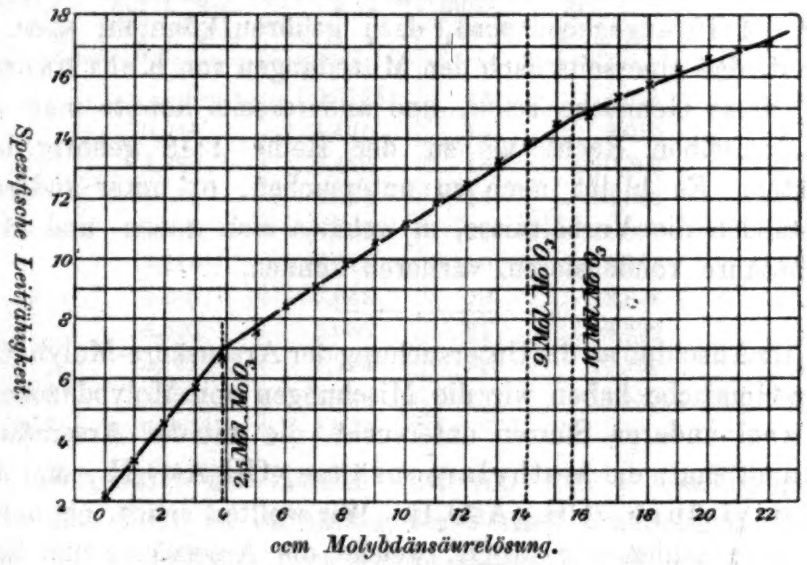


Fig. 3.

Gerade das erste wurde nie mit Sicherheit beobachtet. In der oben zitierten, ausgedehnten Untersuchung von Friedheim und Mach wird mitgeteilt, daß bei Einwirkung von KH_2AsO_4 auf MoO_3 Kristallisationen erhalten wurden, die das obige Verhältnis annähernd aufwiesen. Dieses Verhältnis ist dagegen, wie wir schon angeführt haben, unter den Phosphormolybdaten mit Sicherheit beobachtet worden, und sein Fehlen unter den Arsenomolybdaten sollte mehr wundernehmen, als sein Vorkommen.

Um jeder Täuschung vorzubeugen, haben wir die Untersuchung der Mischungen $H_3AsO_4.MoO_3$ zweimal wiederholt; die Mitteilung der Zahlen der zweiten Reihe ist aber vollkommen unnötig, da sie zu dem gleichen Ergebnis führen.

Die zweite Unstetigkeit in dem Diagramm $H_3AsO_4 - MoO_3$ beobachtet man, wenn auf 1 Mol. H_3AsO_4 10 Mol. MoO_3 kommen, gerade wie in den Mischungen $H_3PO_4 - MoO_3$. Auch dies

Verhältnis ist unter den Arsenomolybdaten nicht beobachtet worden, da die Salze, welche nach Debray diesem Verhältnis entsprechen sollten, mit aller Wahrscheinlichkeit 24 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. As_2O_5 enthalten. Unter den Arsenowolframaten kommt ebenfalls das Verhältnis nicht vor.

Man konnte vermuten, daß die von Fremery[1]) beschriebenen Salze, für welche das ungewöhnliche Verhältnis As_2O_5: $WO_3 = 1:19$ angegeben wird, dazu gehören könnten; aber es scheint, daß einerseits nach den Mitteilungen von Kehrmann[2]) diese Salze Gemische seien, und andererseits konnte man sie mit demselben Recht als zu der Reihe 1:18 gehörig betrachten. Es bleibt noch zu untersuchen, ob unter anderen Umständen die Verhältnisse, in welchen sich Arsen- und Molybdänsäure kondensieren, variieren können.

Im Anschluß an die Untersuchung der Arsensäure-Molybdänsäure-Gemische haben wir die Mischungen von Molybdänsäure mit zwei anderen Säuren untersucht, die mit der Arsensäure verwandt sind: die Methylarsonsäure, $CH_3AsO_3H_2$, und die Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO_2H$. Wir wollten sehen, ob unter den Molenzahlen von MoO_3, welche die Arsensäure und ihre zwei methylierten Abkömmlinge zu binden vermögen, irgend welche Regelmäßigkeit auftauchte. Dies scheint leider nicht der Fall zu sein, wie aus den hier unten mitgeteilten Ergebnissen hervorgeht.

IV. Methylarsonsäure und Molybdänsäure.

Die angewandte Methylarsonsäure wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumarsenit erhalten.[3]) Sie war ganz rein, enthielt namentlich keine Arsensäure. Letztere konnte auch nach dem Kochen der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes nicht nachgewiesen werden. Mit dem Ammonmolybdatreagens gab unsere Methylarsonsäurelösung selbst in der Wärme keinen Niederschlag, auch nicht nach Zusatz von Kaliumnitrat. Die Methylarsonsäure läßt sich nicht scharf titrieren und,

---

[1]) Ber. 17, 296.

[2]) Ann. Chem. 245, 45.

[3]) G. Meyer, Ber. 16, 1440; Klinger u. Kreutz, Ann. Chem. 249, 149.

damit im Einklang, hinterläßt die ammoniakalische Lösung der Säure beim Verdunsten kein Ammonsalz. Die zu den Versuchen angewandte Lösung wurde durch Wägung bereitet.

1 ccm der Methylarsonsäurelösung enthielt 0,03353 g $CH_3AsO_3H_2$.
1 ccm der Molybdänsäurelösung enthielt 0,0222 g MoO_3.

ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $CH_3AsO_3H_2$	x	ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $CH_3AsO_3H_2$	x
0	—	0,3145	13	8,371	9,314
1	0,644	1,421	14	9,015	9,787
2	1,288	2,492	16	10,302	10,70
3	1,932	3,392	17	10,946	11,04
4	2,576	4,190	18	11,590	11,42
5	3,219	4,915	19	12,234	11,81
6	3,863	5,542	20	12,878	12,20
7	4,507	6,086	21	13,522	12,55
8	5,151	6,703	22	14,166	12,95
9	5,795	7,169	23	14,810	13,30
11	7,083	8,248			

Der Gang der Zahlen wird von Fig. 4 wiedergegeben. Wie man sieht, ist im Anfang der Verlauf krummlinig, aber er wird bald geradlinig. Dies konnte andeuten, daß zwei Vorgänge

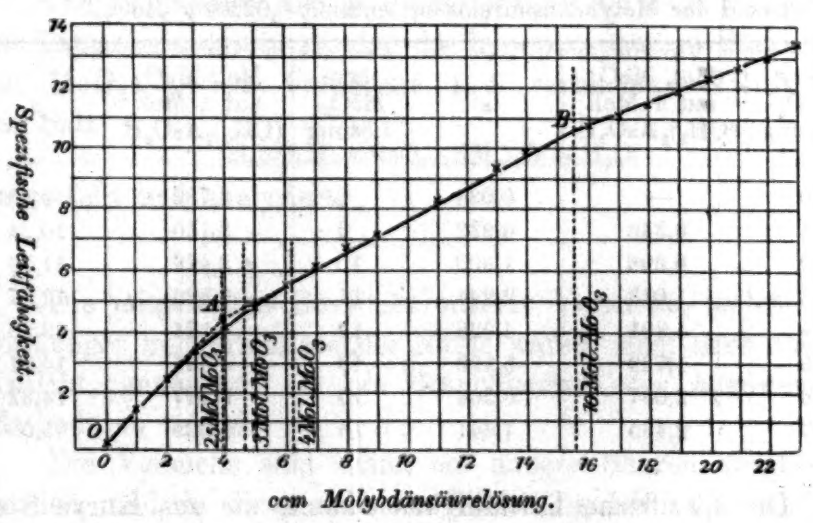


Fig 4.

stattfinden. Verlängert man die geradlinigen Kurventeile von *O* und von *B* aus, so treffen sich die zwei Geraden in Punkt *A*, dessen Ordinate 2,5 Mol. MoO_3 oder dem Verhältnis

$CH_3.AsO_3H_2 : MoO_3 = 2 : 5$ entspricht. Es ist wieder dasselbe Verhältnis, das wir bei der Arsensäure beobachtet haben. Die andere Unstetigkeit entspricht einem Zusatz von 10 Mol. MoO_3 zu einem Molekül Methylarsonsäure.

Es war bis jetzt unbekannt, daß die Methylarsonsäure mit MoO_3 komplexe Verbindungen zu geben vermag; diese Eigenschaft wird wahrscheinlich auch von den anderen analog konstituierten Verbindungen geteilt.

Die Methylarsonsäure kann, bis zu einem gewissen Grad, mit der phosphorigen Säure verglichen werden:

$$H.PO_2H_2 \text{ und } CH_3.PO_2H_2.$$

Nach Gibbs[1]) soll ein Phosphorosomolybdat von der Formel:

$$12MoO_3.2(H.PO_2H_2).2(NH_4)_2O + x\,aq.$$

existieren, welches, wie man sieht, ein ganz anderes Verhältnis, als das für die Methylarsonsäure gefundene zeigt.

V. Kakodylsäure und Molybdänsäure.

Die Kakodylsäure wurde von Kahlbaum bezogen und war ebenfalls ganz rein.

1 ccm der Kakodylsäurelösung enthielt 0,0607 g $(CH_3)_2AsO_2H$.
1 ccm der Molybdänsäurelösung enthielt 0,02202 g MoO_3.

ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $(CH_3)_2AsO_2H$	x	ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $(CH_3)_2AsO_2H$	x
0	—	0,034	8	2,782	9,051
1	0,348	0,932	9	3,130	10,24
2	0,696	1,903	10	3,478	11,56
3	1,043	2,944	11	3,826	12,87
4	1,391	4,028	12	4,174	13,83
5	1,739	5,199	13	4,521	14,07
6	2,087	6,504	15	5,217	14,62
7	2,435	7,641	16	5,565	15,00

Die spezifische Leitfähigkeit nimmt, wie aus Kurve 5 ersichtlich, sehr rasch zu; die Zunahme ist nicht streng linear, aber doch sehr annähernd. Nachdem man vier Mol. MoO_3

[1]) Proc. of the Amer. Ac. of Arts and Sc. 18, 238.

hinzugefügt hat, wird die Zunahme pro Kubikzentimeter kleiner und in der Kurve beobachtet man einen scharfen Knick.

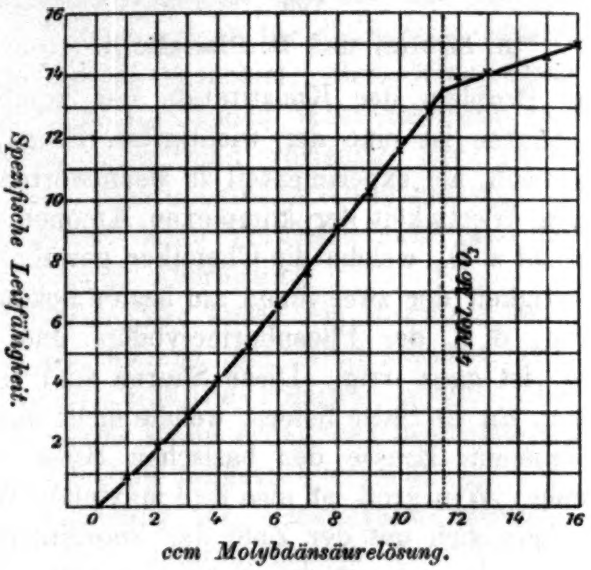


Fig. 5.

Gibbs[1]) vergleicht die Kakodylsäure mit der hypophosphorigen Säure:

$$H_2PO_2H \text{ und } (CH_3)_2AsO_2H.$$

Die Ähnlichkeit der so geschriebenen Formeln wird durch die Tatsache unterstützt, daß die hypophosphorige Säure sich mit MoO_3 in dem Verhältnis 1:4 verbindet. Gibbs hat das Salz

$$(H_2PO_2H).4MoO_3.(NH_4)_2O + H_2O$$

dargestellt und analysiert.

Die mitgeteilten Resultate unserer Versuche, welche von vorläufiger und orientierender Natur waren, sind, nach unserer Ansicht, genügend, um die Brauchbarkeit der angewandten Methode zu zeigen.

Die Versuche sind schon auf andere Säuren ausgedehnt worden, und in einer späteren Mitteilung wird der eine von uns darüber berichten.

---

[1]) A. a. O.

2. Die Neutralisation der Phosphorwolframsäure;

von

A. Miolati und R. Pizzighelli.

Für das Problem der Konstitution der komplexen anorganischen Säuren ist eine der wichtigsten Frage, die man sowohl theoretisch, als experimentell zu beantworten hat, jene der maximalen Wertigkeit der komplexen Anionen.

Die Ansicht z. B., welche die Chemiker gewöhnlich haben, über die Wertigkeit der zwei ihnen am besten bekannten komplexen Säuren, d. h. der Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure, ist ganz irrig. Diese Säuren sind sicher mehr als dreibasisch, da sie Salze liefern, welche nicht ohne weiteres der sehr bequemen Klasse der basischen Salze zugewiesen werden können. Wie groß ist also ihre maximale Wertigkeit? Wie ändert diese sich mit der Zahl der koordinierten MoO_3- oder WO_3-Moleküle und mit der Natur der Säure, an welche letztere gebunden sind?

Die analytischen Methoden können nicht immer — aus den Gründen, die wir in der vorangehenden Mitteilung entwickelt haben — diese Fragen in unzweideutiger Weise beantworten.

Um ihnen näher zu treten, hat der eine von uns schon vor Jahren den Gang der Neutralisation der gelben Phosphorduodekamolybdänsäure untersucht.[1]) Er hat gefunden, daß die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung der gelben Phosphorduodekamolybdänsäure durch Hinzusetzen von zunehmenden Mengen Natriumhydrat zuerst abnimmt, und zwar wird ein Minimum erreicht, wenn man 6 Mol. NaOH für 1 Mol. Säure hinzugefügt hat. Nach diesem Minimum nimmt die Leitfähigkeit, bis 26 Mol. NaOH, nach einer gewissen linearen Gleichung zu, später nach einer anderen. Die graphische Darstellung weist zwei deutliche Knicke auf, deren einer 6 Mol. NaOH, der andere 26 Mol. NaOH entspricht. Dieser experimentelle Befund führte zu der Schlußfolgerung, daß die Phosphormolybdänsäure wenigstens sechswertig sein sollte, und daß ihr komplexes Anion bei Anwesenheit von mehr

[1]) Gazz. Chim. Ital. 33, II, 335 (1903); Chem. Centr. 1903, II, 789.

Natriumhydrat vollständig zerlegt wird unter Bildung von neutralem Natriummolybdat und zweibasischem Natriumphosphat.

Bei jener Gelegenheit hat der eine von uns auch einige Gründe angeführt, welche für die höhere Basizität der Phosphormolybdänsäure sprachen, ohne aber einen bestimmten Schluß über den maximalen Wert derselben zu fassen.

Darüber kann man vorläufig nur Vermutungen aussprechen; der experimentellen Untersuchung zahlreicher einzelner Fälle und deren Vergleich muß man die Antwort auf die wichtige Frage überlassen.

Wir werden hier unten die Resultate mitteilen, die wir bei der Untersuchung der Neutralisation der Phosphorduodekawolframsäure erhalten haben. Die mit anderen komplexen Säuren schon erhaltenen Resultate werden bei einer anderen Gelegenheit mitgeteilt werden.

Zur Ausführung der Neutralisationsversuche wurde käufliche, aus Äther umkristallisierte Phosphorwolframsäure angewandt. Wir haben gefunden, daß die lufttrockenen Kristalle die Zusammensetzung $P_2O_5 . 24 WO_3 . 44 H_2O$ besaßen. Der Befund kann aber zufällig sein, da von anderen Forschern der Wassergehalt zu 40, 48,5, 53, 59, 61 Mol. H_2O angegeben wird. Wir haben deshalb unsere Bestimmungen immer auf den bei 110° getrockneten Rückstand bezogen, welcher der Zusammensetzung $H_3PO_4 . 12 WO_3 . 7 H_2O$ entspricht. Beim Glühen über einem Teclubrenner verbleibt $HPO_3 . 12 WO_3$.[1])

Durch Ätzalkalien wird die Phosphorwolframsäure vollständig zersetzt, gerade wie der eine von uns für die Phosphormolybdänsäure beobachtet hat. Wird eine gewogene Menge der Säure mit $^1/_{10}$-normaler Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator titriert, so werden nahezu 26 Mol. NaOH für jedes Molekül Säure verbraucht, was der Bildung von neutralem Wolframat und von zweibasischem Phosphat entspricht. Auch die gelbe Phosphor-

[1]) Man nimmt gewöhnlich an, daß dem Glührückstand die Zusammensetzung $P_2O_5 . 24 WO_3$ zukommt; ähnliches sollte auch für die gelbe Phosphormolybdänsäure gelten. Phosphorsäure läßt sich, wie bekannt, durch Glühen nicht vollständig entwässern, die Metaphosphorsäure ist sogar bei den höchsten Temperaturen flüchtig; es erscheint deshalb die Annahme des Zurückbleibens von HPO_3 wahrscheinlicher.

molybdänsäure verhält sich analog. Wird bei der Titrierung das Methylorange verwendet, so wird der Farbenumschlag nach dem Hinzufügen von 6 Mol. NaOH beobachtet; er ist aber nicht scharf, so daß die einzelnen Titrierungen wenig übereinstimmend ausfallen.

Belege:

I. 0,5005 g lufttrockene Säure gaben bei 110° einen Rückstand von 0,4634 g und über dem Teclubrenner einen solchen von 0,4406 g. Daraus berechnet man die Verhältnisse:

$$0{,}4406 : 0{,}4634 : 0{,}5005 = 2864 : 3012 : 3252.$$

Theoretisch hat man dagegen die Verhältnisse:

$$HPO_3 . 12\,WO_3 : H_3PO_4 . 12\,WO_3 . 7\,H_2O : {}^1/_2 (P_2O_5 . 24\,WO_3 . 44\,H_2O) = 2864 : 3008{,}1 : 3251{,}3.$$

II. 5 ccm einer wäßrigen Lösung hinterließen bei 110° einen Rückstand von 0,4730 g und über dem Teclubrenner einen solchen von 0,4507 g. — 5 ccm derselben Lösung, mit Phenolphtalein versetzt, verbrauchten bis zur Rotfärbung eine Anzahl Kubikzentimeter einer ca. $^1/_{10}$-normalen Natronhydratlösung, welche 0,1624 g NaOH entsprachen.

Erfordert die Neutralisation 26 Mol. NaOH, so berechnet man für den bei 110° getrockneten Rückstand 0,1638 g NaOH und für den Glührückstand 0,1644 g NaOH; d. h. statt 26 Mol. wurden 25,73 Mol. verbraucht.

III. 2 ccm einer anderen Lösung erforderten bei Anwendung von Phenolphtalein im Mittel 15,5 ccm einer Natronlauge, dagegen bei Anwendung von Methylorange 3,3—3,5—3,4—3,7—3,5 ccm derselben Lauge.

Man hat die Verhältnisse:

$$\frac{15{,}5}{3{,}5} = 4{,}43 \qquad \frac{26}{6} = 4{,}33.$$

Mit diesen analytischen Resultaten stimmen die Neutralisationsversuche überein, die wir nach den früher erwähnten elektrischen Methoden ausgeführt haben.

Erste Versuchsreihe. Fig. 6.

Es wurde je 1 ccm einer Phosphorwolframsäurelösung, welche 0,0473 g $H_3PO_4 . 12\,WO_3 . 7\,H_2O$ enthielt, mit x ccm einer Natronlauge, deren Gehalt 0,0008212 g NaOH pro ccm betrug, gemischt und die Mischung jedesmal mit Wasser auf 25 ccm verdünnt. Versuchstemperatur 25°.

Neutralisationskurve der Phosphorwolframsäure (1:12).

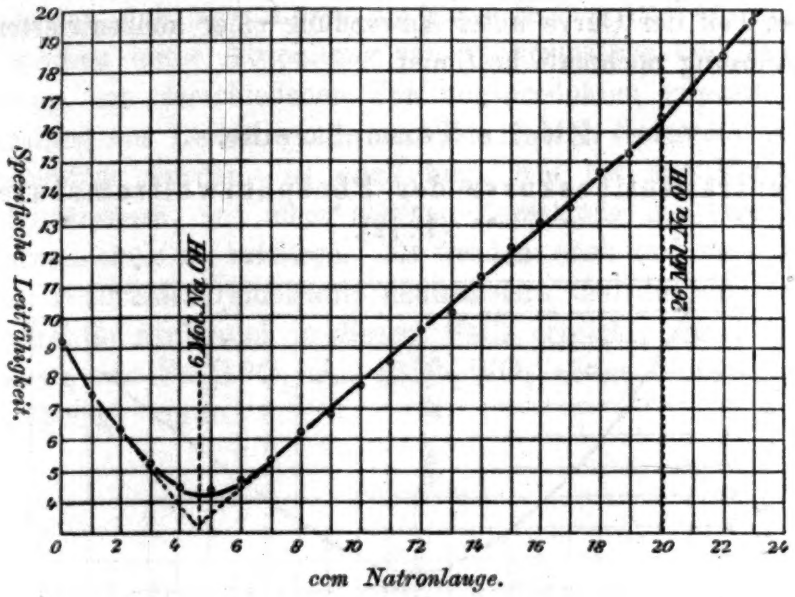


Fig. 6.

ccm NaOH	Mol. NaOH pro Mol.-Säure	x	ccm NaOH	Mol. NaOH pro Mol.-Säure	x
0	—	9,236	12	15,644	9,555
1	1,304	7,571	13	16,948	10,13
2	2,607	6,380	14	18,252	11,31
3	3,911	5,287	15	19,556	12,17
4	5,215	4,348	16	20,859	12,97
5	6,519	4,348	17	22,163	13,65
6	7,822	4,705	18	23,467	14,71
7	9,126	5,308	19	24,770	15,34
8	10,430	6,167	20	26,074	16,40
9	11,733	6,901	21	27,378	17,42
10	13,037	7,800	22	28,681	18,56
11	14,341	8,562	23	29,985	19,74

Aus der graphischen Darstellung dieser Resultate (Fig. 6) sieht man leicht, daß zwei Richtungsänderungen, bei 6 und bei 26 Mol. NaOH vorkommen. Dieselbe Erscheinung wurde, wie gesagt, auch bei der Neutralisation der gelben Phosphor-

molybdänsäure beobachtet, nur war der erste Knick bei 6 Mol. NaOH schärfer.

Wir haben deshalb für die Phosphorwolframsäure den ersten Teil der Curve unter Anwendung einer konzentrierteren Säurelösung nochmals bestimmt.

Zweite Versuchsreihe.

Neutralisationskurve der Phosphorwolframsäure (1:12).

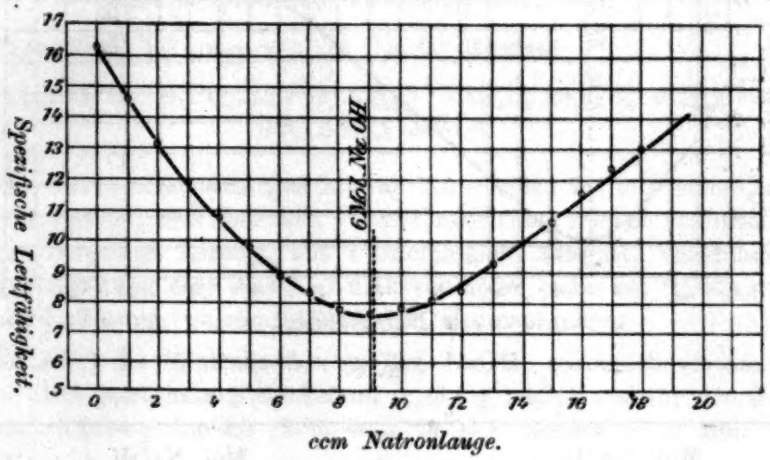


Fig. 7.

Gehalt der Säurelösung: 0,09268 g $H_3PO_4.12WO_3.7H_2O$ pro ccm.
Gehalt der Natronlauge: 0,000812 g NaOH pro ccm.
Versuchstemperatur 25°.

ccm NaOH	Mol. NaOH pro Mol.-Säure	x	ccm NaOH	Mol. NaOH pro Mol.-Säure	x
0	—	16,11	9	5,930	7,71
1	0,658	14,44	10	6,579	7,77
2	1,316	13,02	11	7,237	8,04
3	1,974	11,85	12	7,895	8,44
4	2,632	10,81	13	8,553	9,18
5	3,289	9,73	15	9,868	10,66
6	3,947	8,86	16	10,526	11,48
7	4,605	8,14	17	11,193	12,27
8	5,263	7,70	18	11,860	13,00

Die Resultate dieser zweiten Versuchsreihe haben die der ersteren bestätigt. Der Umstand, daß der erste Wendepunkt

in der Neutralisationskurve der Phosphorwolframsäure kein scharfer Knick ist, wie man gewöhnlich bei der Neutralisation der Säure beobachtet[1]), konnte nach unserer Ansicht darauf hindeuten, daß beim Lösen die Säure $H_3PO_4.12WO_3.aq.$ eine Zersetzung unter Abspaltung von Wolframsäure und Zurücklassung von verschiedenen Spaltungsprodukten erleidet. Die Zunahme der Leitfähigkeit, nachdem 6 Mol. Natriumhydroxyd hinzugefügt wurden, ist auch hier, wie bei der Phosphormolybdänsäure, mit einer stetigen Zersetzung des komplexen Säuremoleküls zu erklären. Es werden nach und nach sämtliche Wolframsäuremoleküle neutralisiert, und die vollständige Neutralität wird auch in diesem Falle erreicht, wenn die zur Bildung von Na_2HPO_4 und $12Na_2WO_4$ nötige Menge Natron hinzugefügt wurde.

---

3. Einige allgemeine Betrachtungen;

von

A. Miolati.

Die in den vorangehenden Abschnitten mitgeteilten Resultate regen an, einige Überlegungen über die Konstitution der komplexen anorganischen Säuren anzustellen.

1. In meiner früheren Arbeit über den Gang der Neutralisation wäßriger Lösungen von $H_3PO_4.12MoO_3.29H_2O$[2]) war ich, obwohl ich es nicht bestimmt ausgesprochen habe, doch geneigt, die gelbe Phosphorduodekamolybdänsäure als hexabasisch zu betrachten.

Nachdem das Minimum, welches sechs Natronhydratmolekülen entsprach, erreicht war, „beobachtete man eine gleichmäßige Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit, bis zu dem Knick, welcher 26 Mol. Natronhydrat entsprach. (In der graphischen Darstellung hatte man demzufolge eine gerade Linie.) Dies machte sehr wenig wahrscheinlich, daß in diesem Intervall zwei verschiedene Vorgänge vor sich gingen: eine

---

[1]) Miolati u. Mascetti, Jahrb. d. Elektroch. VIII, S. 128.

[2]) A. a. O.

Neutralisation von schwach saueren, der Phosphormolybdänsäure noch gehörigen Wasserstoffatomen und eine Zersetzung der Säure selbst."

Ich sah eine gewisse Bestätigung der Hexabasizität der Phosphorduodekamolybdänsäure unter anderen auch in den Tatsachen, daß die vierbasische Kieselsäure infolge der Vereinigung mit Molybdän- und Wolframsäure achtbasisch wird, und daß die hypophosphorige Molybdänsäure sich wie zweibasisch verhält, während die hypophosphorige Säure monobasisch ist.

Auch die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit einer Lösung von $^1/_6(H_3PO_3 . 12\,MoO_3 . 6\,NaOH)$ sprach für die Existenz eines normal dissoziierten hexabasischen Salzes in Lösung.

Die Versuche, welche in dem ersten Teil dieser Abhandlung mitgeteilt sind, haben aber gezeigt, daß in verdünnter wäßriger Lösung die Phosphorsäure sich bloß mit 10 Mol. Molybdänsäureanhydrid verbindet, so daß es notwendig erscheint, die damals gezogenen Schlußfolgerungen nicht auf die komplexe Phosphormolybdänsäure mit 12 MoO_3, sondern auf jene mit 10 MoO_3 zu beziehen.

Welches ist nun die Basizität der Phosphorduodekamolybdänsäure und der analogen Wolframverbindung?

In welcher Beziehung steht die Basizität der komplexen Säure mit derjenigen der einfachen und mit der Anzahl Molybdän- bezw. Wolframsäureanhydridmolekülen?

Dies sind Fragen, die sich spontan stellen und deren Beantwortung für die Konstitution der komplexen anorganischen Säuren von großer Bedeutung ist.

2. Wenn wir die Zusammensetzung der komplexen anorganischen Säuren betrachten, kann uns die Tatsache nicht entgehen, daß die maximale Zahl von Molybdän- und Wolframsäureanhydridmolekülen, welche von einer einfachen Säure gebunden werden können, stets 12 ist, sei nun die Säure dreibasisch, wie die Phosphor- und die Arsensäure, oder vierbasisch, wie die Kieselsäure oder die Kobaltsäure:

$H_3PO_4 . 12MoO_3 . 29H_2O$ $4R_2O . SiO_2 . 12WO_3 + aq.$[2])

$[3K_2O . CoO] . CoO_2 . 12MoO_3 . 20H_2O$.[4])

$R_3AsO_4 . 12MoO_3 . 6H_2O$[1]) $4Hg_2O . SiO_2 . 12MoO_3$.[3])

Diese Tatsache erinnert lebhaft an eine andere, und zwar an die Existenz von unzähligen, komplexen Anionen des Typus $(M^n X'_6)^{6-n}$, welche verschiedene Wertigkeiten haben, je nach der Valenz des sogenannten Zentralatoms.

Die Ähnlichkeit ist in der Tat vollständig; man kann die Konstitution der sogenannten komplexen anorganischen Säuren interpretieren, wenn man dieselben Prinzipien konsequent anwendet, welche sich für die Erklärung der Konstitution der komplexen und der Doppelsalze von so hoher Bedeutung erwiesen haben.

3. Ein Vergleich der sauerstoffreicheren Anionen lehrt uns, daß in den meisten Fällen ihr Grenztypus vier Sauerstoffatome um das Zentrumatom koordiniert enthält $(XO_4)^n$. Nur eine ganz kleine Anzahl von Sauerstoffsäuren haben Anionen, die mehr als vier Sauerstoffatome enthalten, so z. B. die Überjodsäure JO_6H_5, die Platinsäure PtO_6H_8, die Tellursäure TeO_6H_6, welche einem Anion des Typus $(XO_6)^n$ entsprechen.

Diese Anionen $(XO_4)^n$ und $(XO_6)^n$ können, den Ansichten Abeggs gemäß, durch die Vereinigung eines positiv geladenen Ions mit den schwach elektroaffinen O″-Ionen gebildet gedacht werden in ähnlicher Weise wie, die Anionen der komplexen Chloride, Bromide usw. gebildet sind.

Es ist klar, daß so hochwertige Säuren, wie diejenigen sein müssen, welche ein Anion $(XO_6)^n$ enthalten, eine stark ausgesprochene Tendenz zeigen werden, nicht alle ihre Wasserstoffatome elektrolytisch abzudissoziieren, da bekanntlich eine Anhäufung von mehreren negativen Ladungen auf demselben Anion schwer erfolgen kann. Ein Teil der Wasserstoffatome wird demnach mit dem Anion vereinigt sein und die gewöhnliche Basizität wird deshalb niedriger sein, als der Anzahl der enthaltenen Wasserstoffatome entspricht.

---

[1]) Pufahl, a. a. O.

[2]) Marignac, Oeuvres complètes. T. II, p. 136, 153.

[3]) Parmantier, Thèse présentée à la Faculté des Sciences, Paris 1882, pag. 27; W. Asch, Z. anorg. Ch. 28, 286 (1901).

[4]) Friedheim u. Keller, Ber. 39, 4301 (1906).

In der Tat ist die Überjodsäure in Lösung zweiwertig; ihre Alkalisalze, die mehr als zwei Metallatome enthalten, sind gegen Wasser unbeständig, sie werden hydrolysiert. Nur in nahezu unlöslichen Verbindungen, speziell in Form von Salzen schwach elektroaffiner Kationen ($Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ u. dgl.) kann die maximale Wertigkeit der Überjodsäure zur Geltung kommen. Ag_5JO_6, $Hg_5(JO_6)_2$, $Cu_5(JO_6)_2$ usw.

Die Tellursäure ist sehr schwach; gegen Wasser sind nur die Alkalisalze mit einem Metallatom einigermaßen beständig[1]); nach Mylius[2]) vermag sie aber vierbasische Salze — $Na_4H_2TeO_6$, $Li_4H_2TeO_6$ — nach Berzelius sogar ein hexabasisches Silbersalz Ag_6TeO_6 zu liefern.

Von der Platinsäure[3]) (und von der analog konstituierten Zinn-[4]) und Bleisäure)[5]) sind bis jetzt nur Salze von der allgemeinen Formel $(PtO_6H_6)Me_2$ bekannt.

Unter den sogenannten basischen Salzen sind mehrere zu finden, welche auf den Typus $(XO_6)Me_n$ zurückgeführt werden können. Ich erinnere nur an die Verbindungen $3HgO.SO_3$. (Turpeth), $3HgO.CrO_3$[6]) und $3PbO.CrO_3$ (Melanochroit oder Phönikochroit).[7])

Als Analogon der eben angeführten Sauerstoffverbindungen kann man den Argyrodit erwähnen, welcher nach Penfield die Formel Ag_8GeS_6 besitzt und ein Beispiel eines Anions mit sechs Schwefelatomen bieten würde.

Für die Platinsäure und für die damit näher verwandten chlorierten Platinsäuren[8]) hatte ich früher hydroxylhaltige Formeln aufgestellt:

$$\left(Pt^{Cl_5}_{OH}\right)H_2,\quad \left(Pt^{Cl_4}_{(OH)_2}\right)H_2,\quad \left(Pt^{Cl_2}_{(OH)_4}\right)H_2,\quad \left(Pt^{Cl}_{(OH)_5}\right)H_2,\quad \left(Pt(OH)_6\right)H_2,$$

welche die stufenweise Substituierbarkeit der Chloratome durch Hydroxyl ausdrücken sollten.

---

[1]) Miolati u. Mascetti, Gazz. chim. Ital. **31**, I, 113 (1901).
[2]) Ber. **34**, 2208 (1901).
[3]) Z. anorg. Ch. **44**, 168 (1905).
[4]) Daselbst **45**, 142 (1905).
[5]) Daselbst **50**, 107 (1906).
[6]) A. J. Cox, Z. anorg. Ch. **40**, 146 (1904); **50**, 226 (1906).
[7]) Hermann, Pogg. Ann. **28**, 162.
[8]) Z. anorg. Ch. **22**, 445 (1900); **26**, 209 (1901); **33**, 251 (1903).

Es waren keine zwingenden Gründe für diese Annahme vorhanden, wir können aber die eben geschriebenen Formeln brauchen, indem wir sie als bildliche Darstellung der Tatsache betrachten, daß die erwähnten Säuren sich hauptsächlich als zweiwertig verhalten, d. h. daß ein Teil der Wasserstoffatome keine Säureeigenschaften besitzt. Wollte man auch für die Überjodsäure eine ähnliche Formel aufstellen, um eben ihr Verhalten bildlich auszudrücken, so könnte man

$$\left[\begin{matrix} O_3 \\ J \\ (OH)_3 \end{matrix}\right]'' H_2 \cdot\cdot$$

schreiben. Es ist natürlich anzunehmen, daß diese Formel nur die Konstitution einer Molekülgattung darstellt, welche mit anderen, wie

$$\left[\begin{matrix} O_2 \\ J \\ (OH)_4 \end{matrix}\right]' H \cdot \text{ und } \left[\begin{matrix} O_4 \\ J \\ (OH)_2 \end{matrix}\right]''' H_3 \cdot\cdot\cdot,$$

an einem komplizierten Gleichgewicht teilnimmt.

4. Wie in den Anionen der komplexen Chloride und Bromide die Funktion der einwertigen elementaren Säurereste von zusammengesetzten Radikalen, wie CN' und NO_2', aufgenommen werden kann, so können auch in den Sauerstoffanionen $(XO_4)^n$ und $(XO_6)^n$ die Sauerstoffatome durch andere zweiwertige Säureradikale ersetzt werden.

Wir kennen in der Tat viele solcher Salze; z. B. komplexe Sulfite, Doppeloxalate, Carbonate und Sulfate:

$[Pt(SO_3)_4]K_6$, $[Ru(SO_3)_5]K_7$, $[Th(CO_3)_5]X_8$, $[Zr(C_2O_4)_4]K_4$,
$[Al(SO_4)_2]K$, $[Th(SO_4)_4]K_4$, $[Ti(SO_4)_3]K_2$ usw.,

für deren einige auch die entsprechenden Sauerstoffsalze vorhanden sind:

$$ZrO_4K_4, \quad AlO_2K, \quad TiO_3K_2.$$

Auch die dreiwertigen Phosphationen können sich um ein positives Ion herum koordinieren, wie die Existenz des Natriumzirkonphosphates $[Zr(PO_4)_4]Na_8$ beweist.[1])

Betrachten wir für einen Augenblick das Chromation CrO_4'' und denken wir, daß die Funktion der zweiwertigen Sauerstoffionen, die um das sechswertige Chromion koordiniert

[1]) Comp. rend. **102**, 1422; J. B. 1886, S. 453.

sind, teilweise von anderen Chromationen angenommen wird, so kommen wir zu folgender Formulierung:

$$\left[CrO_4\right]'', \quad \left[Cr\begin{matrix}O_3\\CrO_4\end{matrix}\right]'', \quad \left[Cr\begin{matrix}O_2\\(CrO_4)_2\end{matrix}\right]'', \quad \left[Cr\begin{matrix}O\\(CrO_4)_3\end{matrix}\right]'',$$

d. h. wir gelangen zu den Ionen der Bi-, Tri- und Tetrachromaten und gleichzeitig zu einer anderen Auffassung der Polysäuren.

Was die Beständigkeit in wäßriger Lösung dieser komplexen Anionen anbelangt, die mehrwertige Säurereste als Einzelion enthalten, so wird dieselbe von der Elektroaffinität des positiven Zentralatoms und von der der Einzelionen abhängen. Im allgemeinen werden diese komplexen Anionen stärkeren Säuren entsprechen als die einfacheren korrespondierenden Sauerstoffverbindungen, was aber auch eine größere Unbeständigkeit mit sich führt.

5. Wenden wir nun die gemachten Erörterungen auf den Fall der komplexen anorganischen Säuren an, so sehen wir, daß diejenigen Säuren, welche 12 Mole MoO_3 oder WO_3 enthalten, als Derivate von Säuren des Typus $(MO_6)H_n$, in welchen sämtliche koordinierten Sauerstoffionen durch die zweiwertigen Anionen $(Mo_2O_7)''$ und $(W_2O_7)''$ ersetzt sind, aufgefaßt werden können.

$[PO_6]H_7$. $[AsO_6]H_7$. $[SiO_6]H_8$. $[CoO_6]H_8$.

$[P(Mo_2O_7)_6]X_7$. $[As(Mo_2O_7)_6]X_7$. $[Si(Mo_2O_7)_6]X_8$. $[Co(Mo_2O_7)_6]X_8$.

$[P(W_2O_7)_6]X_7$ $[Si(W_2O_7)_6]X_8$.

Die Wertigkeit des Anions ist gegeben, wie für die komplexen Anionen der Doppelsalze, durch die Differenz zwischen der Summe der Valenzen der koordinierten, negativen Säurereste und der positiven Wertigkeit des zentralen Atoms. Für die Phosphormolybdänsäure und ihre Analoga hat man somit $(6 \times 2) - 5 = 7$; für die Silicomolybdänsäure $(6 \times 2) - 4 = 8$ usw.

6. Eine flüchtige Übersicht der komplexen Molybdän- und Wolfamsäureverbindungen lehrt uns aber, daß auch zahlreiche Salze bekannt sind, welche weniger als 12 Mol. MoO_3 und WO_3 enthalten. In welcher Beziehung stehen diese MoO_3- oder WO_3- ärmeren Verbindungen zu den Grenztypen?

Es sind verschiedene Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Zuerst können wir uns denken, daß in den Säuren

$$\{\overset{V}{X}O_6\}H_7 \quad \text{und} \quad \{\overset{IV}{X}O_6\}H_8$$

nur ein Teil der sechs Sauerstoffatome mit $(Mo_2O_7)''$- oder $(W_2O_7)''$-resten substituiert wird; wir gelangen auf diese Weise zu Verbindungen mit 10 oder 8 MoO_3 bzw. WO_3, z. B.

$$\left[P\begin{matrix}O\\(Mo_2O_7)_5\end{matrix}\right]H_7 \qquad \left[Pt\begin{matrix}O\\(W_2O_7)_5\end{matrix}\right]H_8$$

$$\left[As\begin{matrix}O_2\\(Mo_2O_7)_4\end{matrix}\right]H_7 \qquad \left[Mn\begin{matrix}O\\(Mo_2O_7)_3\end{matrix}\right]H_8.$$

In diesen Verbindungen erscheint die Maximalvalenz des komplexen Anions wieder sieben oder acht, je nachdem das Zentralatom penta- oder tetravalent ist; berücksichtigen wir aber, was man bei der Überjodsäure in Vergleich zu deren Verbindungen mit MoO_3 und WO_3 beobachtet, so wird man leicht voraussehen, daß jene maximale Valenz nur in besonderen Fällen zum Ausdruck kommen wird.

Die Überjodsäure vermag keine gegen Wasser beständigen pentabasischen Salze der Alkalien zu geben, während ihre Pentabasizität in den Molybdän- und Wolframsäureverbindungen mit aller Deutlichkeit hervortritt, so daß die Alkalisalze, z. B.

$$5K_2O \,.\, J_2O_7 \,.\, 12\,MoO_3 \,.\, xH_2O,$$
$$5Na_2O \,.\, J_2O_7 \,.\, 12\,WO_3 \,.\, 16\,H_2O,$$

sich auch in Lösung beständig erwiesen haben.[1])

Es scheint fast, daß die Vereinigung der Überjodsäure mit der Molybdän- und Wolframsäure die substituierbaren Wasserstoffatome leichter beweglich und ersetzbar gemacht hat.

Treten weniger als 6 MoO_3 mit der Überjodsäure in Verbindung, so resultiert die komplexe Säure minderwertig; die Formel des Ammonsalzes der Tetramolybdänüberjodsäure ist in der Tat:

$$4(NH_4)_2O \,.\, J_2O_7 \,.\, 8\,MoO_3 \,.\, 7\,H_2O.^2)$$

Denselben Sachverhalt beobachtet man auch bei den Phosphormolybdänverbindungen. Wir haben gesehen, daß in verdünnter wäßriger Lösung die Phosphorsäure nur 10 Mol. MoO_3 zu binden vermag. Man muß folglich annehmen, daß

---

[1]) Rosenheim u. Liebknecht, Ann. Chem. **308**, 40 (1899).
[2]) Blomstrand, Z. anorg. Ch. **1**, 10 (1892).

beim Lösen von $P_2O_5 .24MoO_3 .61.H_2O$ in Wasser, wenn die Lösung genug verdünnt ist, eine Molybdänsäureabspaltung vor sich geht und daß sich eine Phosphordezimolybdänsäure bildet. Bei dem Studium der Neutralisation der Lösungen der Phosphorduodezimolybdänsäure fand ich, wie schon erwähnt worden ist, daß der neutrale Punkt, welchem das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit entspricht, nach Hinzufügen von 6 Mol. Natron erreicht wird; d. h. die Phosphordezimolybdänsäure vermag nur ein hexavalentes Natriumsalz zu geben.

Durch die Abspaltung von $2\,MoO_3$ hat die Heptabasizität der Phosphorduodezimolybdänsäure um eins abgenommen. Mit dem Gesagten stimmt auch die Beobachtung von Gibbs überein, daß dem höchst basischen Salz der Arsenooctomolybdänsäure die Formel

$$5(NH_4)_2O.As_2O_5.16MoO_3.9H_2O$$

zukommt.

Wollen wir alles dies durch Formeln ausdrücken, so können wir in Anlehnung an das früher Getane schreiben:

$$\left[P(Mo_2O_7)_6\right]H_7 \longrightarrow \left[\begin{matrix}OH\\ P\\ (Mo_2O_7)_5\end{matrix}\right]H_6, \qquad \left[\begin{matrix}(OH)_2\\ As\\ (Mo_2O_7)_4\end{matrix}\right](NH_4)_5,$$

$$\left[\begin{matrix}O_3\\ J\\ (Mo_2O_7)_3\end{matrix}\right]K_5, \qquad \left[\begin{matrix}O_3\\ J\,OH\\ (Mo_2O_7)_2\end{matrix}\right](NH_4)_4$$

indem wir die Annahme machen, daß die weniger beweglich gewordenen Wasserstoffatome in die innere Atomsphäre eintreten und sich mit dem Sauerstoff zu Hydroxyl verbinden. Denken wir den Vorgang bis zu Ende geführt, so gelangen wir für die Sauerstoffsäuren zu Formeln, die mit den früher diskutierten übereinstimmen:

$$[P(OH)_6]H \qquad [Si(OH)_6]H_2 \qquad [Pt(OH)_6]H_2 \text{ usw.}$$

Man könnte daher die Bildung der komplexen Säuren auch als eine Einlagerung von Anhydridsäuremolekülen zwischen Sauerstoff und Wasserstoff der an dem Zentralatom gebundenen Hydroxyle auffassen, wodurch die Wasserstoffatome der Hydroxyle in die äußere Sphäre geschoben und infolgedessen sauerer und leichter ersetzbar werden.

Ein Widerspruch zwischen dieser Entstehungsart der komplexen Säuren und der früher angenommenen, wonach ein Ersatz von koordinierten O''-ionen durch $(Mo_2O_7)''$- oder

$(W_2O_7)''$-Reste stattfinden sollte, ist nicht vorhanden; die Sache ist nur aus zwei verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet.

Bei den komplexen Säuren, die nicht zum Grenztypus gehören, wird die Substitution der Wasserstoffatome, die nach dem Gesagten am Sauerstoff sitzen, nur unter ganz besonderen Umständen erfolgen können, vielleicht bei der Bildung von nahezu unlöslichen Salzen oder von solchen mit schwachen Kationen.[1])

Infolge der sehr hohen Wertigkeit der komplexen Säuren ist es leicht verständlich, daß dieselben eine ausgesprochene Tendenz haben werden, sauere Alkali- und Erdalkalisalze zu liefern, wie man tatsächlich beobachtet.

7. Ich möchte hier einen Versuch erwähnen, den ich zur Prüfung der entwickelten Anschauungen angestellt habe. Danach erscheint die Anzahl der MoO_3-Mole, die eine Säure addieren kann, wenn sie mit einer Lösung von Molybdänsäure in Berührung gestellt wird, abhängig zu sein von der Anzahl Hydroxyle die in ihrem Anion enthalten sind. Jede OH-Gruppe nimmt zwei Mol. MoO_3 in Anspruch. Die von mir früher untersuchten chlorierten Platinsäuren scheinen geeignete Objekte zur Prüfung dieser Folgerung zu bieten.

Ich führe hier bloß die Messungen an, die ich mit der Bichlorplatinsäure

$$\left[\begin{matrix}Cl_2\\ Pt\\ (OH)_4\end{matrix}\right]H_2$$

angestellt habe und behalte mir vor, auch die anderen Glieder der Reihe nach zu untersuchen.

Die Messungen wurden in derselben Weise ausgeführt, wie in dem ersten Abschnitt schon mitgeteilt wurde.

1 ccm der angewandten $\{PtCl_2(OH)_4\}H_2$-Lösung enthielt 0,0651 g Pt.
1 ccm der angewandten MoO_3-Lösung enthielt 0,0302 g MoO_3.

---

[1]) Es wird ein Salz $7Ag_2O.P_2O_5.20MoO_3.24H_2O$ beschrieben, das zuerst von Debray, später von Gibbs aus der gelben Phosphormolybdänsäure und Silbernitrat erhalten worden ist. Nach den Angaben von Gibbs erscheint das Salz unter dem Mikroskop aus dünnen tafelförmigen Kristallen zu bestehen, die mit wenigen langen gelben Prismen von ganz verschiedenem Habitus gemischt sind.

ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 für 1 Mol. $[PtCl_2(OH)_4]H_2$	x	ccm MoO_3-Lösung	Mol. MoO_3 für 1 Mol. $[PtCl_2(OH)_4]H_2$	x
0	—	2,188	11	6,904	8,622
1	0,628	3,219	12	7,531	9,093
2	1,255	4,239	13	8,159	9,495
3	1,883	5,127	14	8,786	9,757
4	2,510	5,749	15	9,414	10,08
5	3,138	6,124	16	10,042	10,38
6	3,766	6,653	17	10,669	10,75
7	4,393	7,094	19	11,924	11,41
8	5,021	7,558	20	12,552	11,76
9	5,648	7,884	21	13,180	12,12
10	6,276	8,397			

Bichlorplatinsäure und Molybdänsäure.

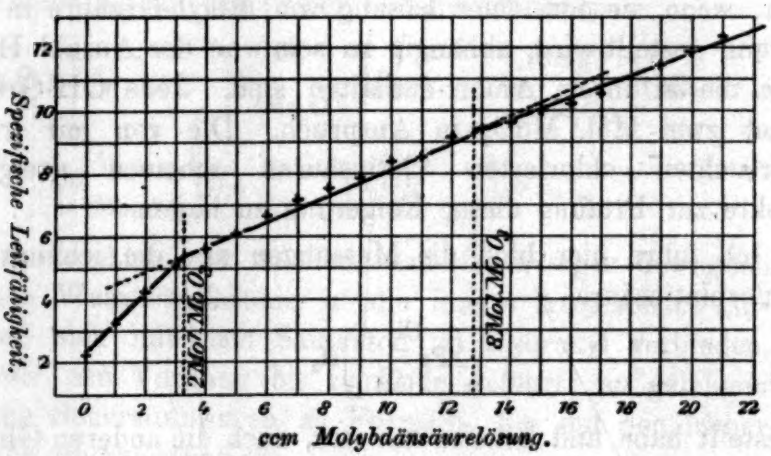


Fig. 8.

Die Fig. 8 stellt die numerischen Daten graphisch dar. Man sieht daraus, daß die Bichlorplatinsäure zwei Verbindungen mit der Molybdänsäure geben kann, die eine mit zwei MoO_3 und die andere mit acht. Letztere Zahl hat für uns besonderes Interesse, weil sie sich aus der Anzahl Hydroxylgruppen, die in dem Anion der Bichlorplatinsäure vorhanden sind, voraussehen gelassen hat.

8. Es sind noch zwei Fragen zu betrachten, die Erwähnung verdienen.

Es muß nämlich gesucht werden, ob die Existenz in den komplexen Ionen von Bimolybdat- und Biwolframatresten eine gewisse Wahrscheinlichkeit hat, und wie weit die Basizität der komplexen Säuren, welche die maximale Zahl von MoO_3- oder WO_3-Molekülen enthalten, tatsächlich mit der von den gegebenen Formeln ausgedrückten Basizität übereinstimmt.

a) Ein direkter Beweis des Vorhandenseins von Bimolybdat- bezw. Biwolframatresten in den komplexen Anionen kann schwerlich geführt werden; wir müssen uns vielmehr mit einer indirekten Beweisführung begnügen, d. h. sehen, ob die gemachte Annahme mit den Beobachtungen in Übereinstimmung steht und ob sie Tatsachen voraussehen läßt.

Immerhin könnte man anführen, daß Verbindungen der Chromsäure mit Phosphaten und Arseniaten, denen Molybdänsäureverbindungen entsprechen, ihrer Farbe wegen als Derivate der Bichromsäure angesehen werden müssen. Es sei ferner erwähnt, daß HCl sich mit SO_3 zu $HCl.SO_3$ vereinigt, während es mit Molybdänsäureanhydrid die Verbindung $HCl.2MoO_3$ gibt, welche als die einfachste komplexe Säure zu betrachten ist.

Auch die in dem ersten Abschnitte mitgeteilten Messungen, sowie die vorher erwähnten, haben nie die Bildung einer Verbindung angezeigt, die weniger als 2 Mol. MoO_3 enthält.

Nach C. Friedheim aber, der bekanntlich mit großer Liebe und Ausdauer die komplexen anorganischen Säuren untersucht hat, sollen sich bei der Wechselwirkung von MoO_3 mit Alkaliphosphaten und Arseniaten auch Verbindungen bilden, in welchen das Verhältnis $P_2O_5:MoO_3$ oder $As_2O_5:MoO_3$ gleich 1:2 ist.[1]) Sollte diesen Verbindungen das einfachste Molekulargewicht zukommen, so würden sie mit der oben gemachten Annahme in Widerspruch stehen. Ich vermag aber vor der Hand nicht zu entscheiden, ob die von den Mitarbeitern Friedheims analysierten kristallinischen Ausschüsse, welche gerade das obige Molekularverhältnis aufwiesen, wirklich chemische Individuen darstellen, während die anderen nebenbei erhaltenen Fraktionen Mischungen sein sollten.

Jedenfalls ist zur Charakterisierung einer chemischen Verbindung die bloße quantitative Analyse nicht immer genügend

[1]) Z. anorg. Ch. 2, 314 (1892); 4, 275 (1893); 6, 27 (1894).

und in den vorangehenden Seiten habe ich über die Zuverlässigkeit der verschiedenen angegebenen Formeln meine Ansicht ausgesprochen.

b) Was die Basizität der Säuren, die 12 Mol. MoO_3 oder WO_3 enthalten, anbelangt, so ist die Sache für die Silicomolybdän- und die Silicowolframsäure ganz in Ordnung; beide Säuren sind in der Tat achtbasisch.

Die Heptabasizität der Phosphorduodezimolybdänsäure und deren Analoga ist dagegen noch nicht mit Sicherheit bewiesen. Verschiedene Umstände erschweren aber die Sache.

Ich habe einige Versuche mit der Phosphorduodezimolybdänsäure angestellt, die aber noch nicht abgeschlossen sind und noch keine unzweideutiges Resultat ergeben haben.

Die Verbindungen mit zwölf Mol. MoO_3, sowohl die Säure selbst als ihre best definierten, schwer löslichen Trikalium- und Triammoniumsalze, bilden sich bekanntlich mit ihrer richtigen Zusammensetzung nur bei Anwesenheit von Mineralsäuren, am besten von Salpetersäure. Ist diese starke Säure abwesend, so sind die Phosphorduodezimolybdänsäureverbindungen, und wahrscheinlich auch ihre Analoga, je nach der Konzentration der Lösung mehr oder weniger weitgehend hydrolysiert, so daß die Umsetzungsprodukte dieser Lösungen mit Metallsalzen mit großer Vorsicht zu betrachten sind. Ist dagegen Salpetersäure anwesend, so ist die Bildung von neutralen Salzen nicht immer möglich, besonders mit einer so hochwertigen Säure. Andererseits mit einem großen Überschuß von Metallsalz riskiert man leicht, daß sich unlösliche Molybdate abtrennen. Das Verhalten der Chlorplatinsäure, $PtCl_6H_2$, gegenüber Silbernitrat gibt ein einfaches aber typisches Bild der Verhältnisse. Bekanntlich liefert H_2PtCl_6 mit 2 Mol. $AgNO_3$ in der Kälte Ag_2PtCl_6. Dieses Silbersalz hat die Tendenz, sich mit Wasser in $\{PtCl_4(OH)_2\}H_2$ und 2 AgCl zu zersetzen; diese Zersetzung tritt in der Kälte langsam, sehr rasch und vollständig in der Wärme ein. Wendet man $AgNO_3$ im Überschuß an, so bildet sich auch $\{PtCl_4(OH)_2\}Ag_2$. Die günstigsten Bedingungen von relativer und absoluter Konzentration, von Acidität, von Temperatur usw., um aus Phosphorduodezimolybdänsäure und Silbernitrat Niederschläge von bestimmter und konstanter Zusammensetzung zu erhalten, konnten noch nicht genau definiert werden.

Unter Umständen wurden Niederschläge erhalten, die mikroskopisch homogen waren und deren Zusammensetzung (nach Entwässerung) ziemlich genau mit der Formel $7Ag_2O.P_2O_5.24MoO_3$ übereinstimmte.[1]) Auch aus Ammoniumphosphormolybdat wurden durch Schütteln mit Silbernitratlösung Niederschläge annähernd der obigen Zusammensetzung erhalten. An diesen Niederschlägen haftet leicht Silbernitrat an, sie können aber nicht gründlich ausgewaschen werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Aus ganz konzentrierten Lösungen von Phosphorduodezimolybdänsäure, die mit einem Tropfen konz. HNO_3 versetzt waren, wurden auch mit Mercuro- und Thallonitrat homogene Fällungen erhalten, die erst nach längerem Schütteln von der Flüssigkeit abfiltriert wurden. Die Menge des darin enthaltenen Hg_2O bzw. Tl_2O entsprach aber nur 5,5 bzw. 5,4 Mol. Metalloxyd für ein P_2O_5 und $24MoO_3$.

Das Verhältnis zwischen den beiden Säuren wurde aus der zur völligen Zersetzung nötigen Menge Natronlauge bestimmt.

Es hat sich herausgestellt, daß das Anion der Phosphorduodezimolybdänsäure durch Silberoxyd, Silberacetat, basisches Bleiacetat u. dgl. auch in methylalkoholischer Lösung tiefgehend zersetzt werden kann.

Ob es möglich sein wird, durch Bildung von Metallsalzen die Heptabasizität der Phosphorduodezimolybdänsäure mit Sicherheit zu beweisen, werden die weiteren Versuche entscheiden.

9. Wir haben uns bis jetzt nur mit komplexen Säuren beschäftigt, die auf eine Sauerstoffverbindung von der Formel $[XO_6]H_n$ zurückgeführt werden könnten.

---

[1]) Berechnet: $P_2O_5 = 2{,}72$, $Ag_2O = 31{,}09$ — Gefunden: 2,71 %, 30,88 „.

Das Salz wurde außerdem mit Chlornatriumlösung erhitzt, und dann die Menge NaOH bestimmt, die nötig war, um sämtliche Phosphorsäure und Molybdänsäure zu neutralisieren. Es wurden 19,02 Mol. NaOH verbraucht, was beweist, daß in dem Niederschlag die beiden Säuren in dem Verhältnis 1:12 standen.

Es ist wohl wahrscheinlich, daß dieser nicht der einzige Typus sein wird, von dem komplexe Säuren nach den oben entwickelten Prinzipien abgeleitet werden können. Es ist denkbar, daß manche von ihnen aus Verbindungen $(XO_4)H_n$ durch Substitution von Sauerstoff mit den zweiwertigen Radikalen $(Mo_2O_7)''$ und $(W_2O_7)''$ entstehen. In Anbetracht aber der Schwierigkeit einer vollständigen Sättigung der ersetzbaren Wasserstoffatome und der großen Anzahl von Wassermolekülen, die alle Salze (auch die unlöslichsten Ag'-, Tl'- und Pb''-salze) enthalten, wird es nicht immer leicht zu entscheiden sein, ob eine Verbindung zu einem oder zum anderen dieser Typen:

$$\left[X\begin{matrix}(OH)_2\\(Mo_2O_7)_4\end{matrix}\right]H_{n+2}\,.\,xH_2O \quad \text{und} \quad [X(Mo_2O_7)_4]H_n\,.\,(x+2)\,H_2O$$

gehören wird.

Die Natur des Zentralatoms wird wahrscheinlich den einen oder den anderen Typus bedingen, gerade wie man dies bei den komplexen Chloriden, Bromiden usw. beobachtet.

Was für den Grundtypus $(XO_4)H_n$ gesagt wurde, kann man auch auf den Typus $(XO_5)H_n$ ausdehnen.

10. Allein eine große Anzahl von Derivaten der komplexen Säuren leitet sich nicht von diesen einfachen Typen, die wir einkernig nennen könnten, sondern von komplexeren Typen ab. Wie man unter den Metallammoniakverbindungen solche kennt, in denen die Reste von einfachen Metallammoniaken durch Sauerstoff oder durch die Imidogruppe[1]) gekuppelt sind, so kennt man auch Derivate von komplexen Säuren, in welchen die Zentralatome von Verbindungen einfacherer Typen unter sich vereinigt sind. Die Vereinigung kann durch Sauerstoff oder durch die Bimolybdat- oder die Biwolframatgruppe stattfinden. Die Anzahl negativer Reste, die von jedem der zwei untereinander verknüpften Zentralatome koordiniert werden können, scheint von 6 bis 3 zu variieren. Es liegen Verhältnisse vor, wie bei manchen Doppelsalzen, z. B. bei denen des Ruthens. Man kennt:

---

[1]) A. Werner, Z. anorg. Ch. 16, 109 (1898); 21, 96 (1899).

$Ru(NO_2)_5K_2$ und $Ru(SO_3)_5Na_7$)[2])

denen die komplexen Verbindungen:

$$\begin{matrix} Ru(NO_2)_6K_4\,^{1)} \\ \rangle O \\ Ru(NO_2)_6R_4 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Ru(SO_3)_4K_6\,^{2)} \\ \rangle O \\ Ru(SO_3)_4K_6 \end{matrix}$$

entsprechen. Den Grund, weshalb in einem Falle die Anzahl der negativen Reste, die von einem Ruthen koordiniert werden, zunimmt, während sie in dem anderen abnimmt, kennen wir vor der Hand noch nicht. Wir wollen uns begnügen, die Tatsache zu konstatieren und weiter an der Hand von einigen Beispielen sehen, wie die Sachlage bei den mehrkernigen komplexen Säuren ist.

Kehrmann und Freinkel[3]) haben festgestellt, daß unter gewissen Umständen aus dem Salze $3BaO.P_2O_5.24WO_3$ eine Verbindung $7BaO.P_2O_5.22WO_3.53H_2O$ und daraus $7K_2O.P_2O_5.22WO_3.31H_2O$ und $3Ag_2O.4BaO.P_2O_5.22WO_3.34H_2O$ erhalten werden können. Für diese und analoge Verbindungen könnte man eine Formel wie die folgende:

$$R_7\left[\begin{matrix}(W_2O_7)_5 \\ (HO)\end{matrix} P\right]-W_2O_7-\left[P\begin{matrix}(W_2O_7)_5 \\ (OH)\end{matrix}\right]R_7$$

aufstellen.

Nach Friedheim und Samelson[4]) kann auch das Mangandioxyd Verbindungen mit $22MoO_3$ geben; dieselben sind, der Vierwertigkeit des Mangans entsprechend, zweimal achtbasisch:

$$R_8\left[\begin{matrix}(Mo_2O_7)_5 \\ (HO)\end{matrix} Mn\right]-Mo_2O_7-\left[Mn\begin{matrix}(Mo_2O_7)_5 \\ (OH)\end{matrix}\right]R_8\,.$$

Bekannt sind das Ammonium- und das Kaliummanganososalz.

Es scheint mit Sicherheit festgestellt zu sein, daß sowohl die Phosphorsäure als auch die Arsensäure mit MoO_3 oder WO_3 gut definierte Verbindungen geben, in welchen das Verhältnis $P_2O_5(As_2O_5):MoO_3(WO_3) = 1:18$ ist. Was die Basizität dieser Säuren anbetrifft, so weisen die Mehrzahl ihrer Salze die Verhältnisse $R_2'O:P_2O_5(As_2O_5):MoO_3(WO_3) = 1:1:18$ und

---

[1]) Joly u. Leidié, Compt. rend. 118, 468.

[2]) Miolati u. Tagiuri, Gazz. Chim. Ital. 30, II, 511 (1900).

[3]) Ber. 24, 2332 (1891); 25, 1966 (1892). Siehe auch Kehrmann, Z. anorg. Ch. 1, 435 (1892).

[4]) Z. anorg. Ch. 24, 65, (1900); Ber. 39, 4301, (1906).

3:1:18 auf; nur in einigen derselben kommt mehr Base vor, z. B. in den Salzen:

$$6Ag_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot 22H_2O,$$
$$6Tl_2O \cdot As_2O_5 \cdot 18MoO_3 \cdot x.H_2O,$$

welche auf die Hexabasizität der Säuren hindeuten. Die Formel

$$R_6\left[\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4\\(HO)_2\end{matrix}As\right]-Mo_2O_7-\left[As\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4\\(OH)_2\end{matrix}\right]R_6$$

wird dieser Tatsache gerecht.

In analoger Weise kann man die Verbindungen:[1])

$6R_2O.2MnO_2.18MoO_3.xH_2O$, (wo R = ½ Ba, K, Ag, NH_4 sein kann)
$6K_2O.2NiO_2.18MoO_3.13H_2O$,
$6BaO.2NiO_2.18MoO_3.24H_2O$,
$6K_2O.2CoO_2.18MoO_3.13H_2O$,

formulieren:

$$R_6\left[\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4\\(HO)\end{matrix}Mn\right]-Mo_2O_7-\left[Mn\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4\\(OH)\end{matrix}\right]R_6.$$

Das Mangandioxyd gibt auch andere komplexe Molybdate[2]), z. B.:

$3[(NH_4)_2.Mn]O.MnO_2.10MoO_3$,
$4[(NH_4)_2.Mn]O.MnO_2.10MoO_3$,
$4[(NH_4)_2.K_2Mn]O.MnO_2.10MoO_3$,

für die man die Formel:

$$R_6\left[\begin{matrix}(Mo_2O_7)_5\\(HO)\end{matrix}Mn\right]-O-\left[Mn\begin{matrix}(Mo_2O_7)_5\\(OH)\end{matrix}\right]R_6$$

aufstellen könnte. Eine einfache Formel, wie

$$\left(Mn\begin{matrix}(Mo_2O_7)_5\\(OH)\end{matrix}\right)R_7,$$

würde einer durchweg heptabasischen Säure entsprechen, und wie schon früher gesagt worden ist, konnte man von derselben nur mit ganz schwachen elektroaffinen Kationen achtbasische Salze erhalten. Allein in den letzterwähnten komplexen Manganverbindungen wird auch zweiwertiges Mangan als Kation angenommen, was nicht erlaubt mit Sicherheit auszuschließen, daß es sich nicht um Verbindungen des Mangansesquioxyds handelt.

---

[1]) R. D. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 692—714 (1907).
[2]) Friedheim und Samelson a. a. O.

Ein weiteres Derivat des Mangandioxyds wäre die Verbindung $3K_2O.MnO_2.8MoO_3$, welche durch die Formel

$$\left\{Mn\begin{matrix}(Mo_2O_7)_4\\(OH)\end{matrix}\right\}K_6$$

dargestellt werden kann.

Von Mangansesquioxyd sollte sich dagegen nach A. Rogers und E. F. Smith[1]) die Verbindung: $4(NH_4)_2O . Mn_2O_3 . 12WO_3 . +$ aq. ableiten, welche der Formel:

$$R_4(W_2O_7)_3Mn-O-Mn(W_2O_7)_3R_4$$

entspricht.

Die Verbindungen der Sesquioxyde des Chroms, des Aluminiums und des Eisens mit Molybdänsäure[2]) weisen dasselbe Verhältnis zwischen Sesquioxyd und MoO_3, wie das letzterwähnte Mangansalz auf, nur die Menge des darin enthaltenen Alkalioxyds ist gewöhnlich geringer.

$3(NH_4)_2O.Cr_2O_3.12MoO_3.20H_2O$,
$3K_2O\ .Cr_2O_3.12MoO_3.20H_2O$,
$3(NH_4)_2O.Al_2O_3.12MoO_3.19H_2O$,
$3K_2O\ .Al_2O_3.12MoO_3.19H_2O$,
$3(NH_4)_2O.Fe_2O_3.12MoO_3.19H_2O$,
$3K_2O\ .Fe_2O_3.12MoO_3.19H_2O$.

Die Analogie aber mit der oben angeführten Wolframsäureverbindung des Mangansequioxyds tritt in diesem Kaliumchromicomolybdat:

$$K_4(Mo_2O_7)_4-Cr-O-Cr(Mo_2O_7)_3K_4,$$

das unter besonderen Umständen erhalten wird, völlig hervor.

Wie die Sesquioxyde verhält sich gegen Wolframsäure die Borsäure.[3]) Die Boroduodeziwolframate

$4R_2O.B_2O_3.12WO_3.21H_2O$
$3R_2O.BaO.B_2O_3.12WO_3.28H_2O$,

welche die an Base reichsten Salze sind, können durch eine ähnliche Formel wie die obigen dargestellt werden.

Die Salze der Borowolframsäure ($B_2O_3 : WO_3 = 1:14$) enthalten durchweg $3R_2O$, während die Formel:

$$R_4(W_2O_7)_3B-W_2O_7-B(W_2O_7)_3R_4$$

vier Mol. R_2O erfordern würde. Auch die Wolframborsäure gibt gewöhnlich Salze, die weniger Base enthalten, als die Formel:

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1474 (1904).
[2]) R. D. Hall, a. a. O.
[3]) D. Klein, Ann. Chim. Phys. [5] 28, 350 (1883).

$$H_3\left[\begin{matrix}(W_2O_7)_2\\(HO)\end{matrix}B\right]-W_2O_7\left[B\begin{matrix}(W_2O_7)_2\\(OH\end{matrix}\right]H_3$$

verlangt; es ist aber das Salz

$$3Hg_2O.B_2O_3.9WO_3.14H_2O$$

bekannt, das der maximalen Wertigkeit der Säure entsprechen würde.

Die Sesquioxyde von einigen seltenen Erden bilden mit der Wolframsäure Verbindungen, die 10 Mol. WO_3 enthalten.[1])

$$2(NH_4)_2O.Pr_2O_3.16WO_3.16HO,$$
$$6BaO\ .Pr_2O_3.16WO_3.\ 9H_2O,$$
$$4Ag_2O\ .Pr_2O_3.16WO_3.\ 8H_2O,$$
$$3(NH_4)_2O.Nd_2O_3.16WO_3.20H_2O,$$
$$6BaO\ .Nd_2O_3.16WO_3.17H_2O,$$
$$2(NH_4)_2O.La_2O_3.16WO_3.16H_2O,$$
$$5BaO\ .La_2O_3.16WO_3.16H_2O,$$
$$5Ag_2O\ .La_2O_3.16WO_3.\ 4H_2O,$$
$$2(NH_4)_2O.Ce_2O_3.16WO_3.\ 2H_2O.$$

Man kann aber nicht sagen, ob alle diese Verbindungen zu demselben Typus gehören oder deren zwei:

$$Nd(W_2O_7)_4R_5 \text{ und } R_5[(W_2O_7)_4La]-O-[La(W_2O_7)_4]R_5.$$

Beide erscheinen möglich, und nur der Versuch könnte entscheiden.

Wir wollen aber mit unserer Aufzählung aufhören und rasch schließen.

Ich bin mir der großen Schwierigkeit des behandelten Themas wohl bewußt und bin deshalb von der Meinung weit entfernt, daß durch meine Betrachtungen volles Licht in die Sachlage der komplexen Säuren geworfen sei. Die entwickelten Ansichten haben für mich vor allem den Wert einer Arbeitshypothese, deren Zweckmäßigkeit und Richtigkeit sich bei der praktischen Bearbeitung des Gebietes herausstellen soll. Ich habe gedacht, daß mein Versuch, die Konstitution dieser so komplizierten Verbindungen von ähnlichen Gesichtspunkten aus zu betrachten, wie für die Doppelsalze geschehen ist, einiges Interesse bieten könnte, und habe mich deshalb entschlossen, diese allgemeinen Bemerkungen zu veröffentlichen.

Turin, R. Politecnico.

---

[1]) A. Rogers u. E. F. Smith, a. a. O.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Über das Atomgewicht des Wismuts;

von

A. Gutbier.

II. Mitteilung[1]): Die Synthese des Wismutoxyds;

von

A. Gutbier und L. Birckenbach.[2])

Das Atomgewicht des Wismuts ist im 19. Jahrhundert häufig bestimmt, aber nicht genau festgelegt worden.

In der folgenden Tabelle sind die von den einzelnen Forschern angewandten Bestimmungsmethoden und die erhaltenen Resultate, umgerechnet auf O = 16,00, zusammengestellt.

Name	Jahr	Bestimmungsmethode	Atomgewicht
Lagerhjelm[3])	1816	Synthese des Bi_2O_3	212,8
		„ „ Bi_2S_3	215,75
		„ „ $Bi_2(SO_4)_3$	212,4
Gmelin[4])	1843	„ „ Bi_2O_3	209,3
R. Schneider[5])	1851	„ „ Bi_2O_3	208
Dumas[6])	1859	Analyse des $BiCl_3$	210
J. Loewe[7])	1883	Synthese des Bi_2O_3	207,9

[1]) Erste, vorläufige Mitteilung: A. Gutbier, Z. Elektrochem. 11, 831 (1905).

[2]) Vergl. L. Birckenbach, Über das Atomgewicht des Wismuts. Inaug.-Diss. Erlangen, 1905. Betreffs aller Einzelheiten wird auf diese Arbeit verwiesen.

[3]) Schweigg. Journ. 17, 416 (1816); siehe auch Berzelius und Lagerhjelm, das. 18, 4 (1816).

[4]) Handbuch der anorganischen Chemie, 4. Aufl. (1843), II, 847.

[5]) Pogg. Ann. 82, 303 (1851).

[6]) Ann. Chim. Phys. [3] 55, 176 (1859).

[7]) Z. anal. Chem. 22, 498 (1883).

Name	Jahr	Bestimmungsmethode	Atomgewicht
Marignac[1])	1883	Reduktion des Bi_2O_3	208,6
		Synthese des $Bi_2(SO_4)_3$	208,16
H. Bailey[2])	1887	Analyse des $Bi_2(SO_4)_3$	208,9
A. Classen[3])	1890	Synthese des Bi_2O_3	208,9
R. Schneider[4])	1894	Synthese des Bi_2O_3	208

Von den in der Tabelle aufgeführten Untersuchungen[5]) kommen die Bestimmungen von Lagerhjelm, Gmelin, Dumas und Bailey heute nicht mehr ernstlich in Betracht: Lagerhjelm standen keine auch nur einigermaßen reine Materialien zur Verfügung; Gmelin hat keine Mitteilungen über die Ausführung seiner Bestimmungen gemacht; Dumas hat sich einer unbrauchbaren Analysensubstanz und einer fehlerhaften Bestimmungsmethode bedient[6]) und Bailey endlich hat eigentlich gar nicht das Verbindungsgewicht des Wismuts bestimmen, sondern nur ermitteln wollen, bei welcher Temperatur Wismutsulfat konstantes Gewicht zeigt.

Somit sind für die vorliegende Frage von Bedeutung[7]) nur die Arbeiten von R. Schneider, J. Loewe und Marignac, welche zu gunsten der Zahl 208,0 sprechen, und die Untersuchung von A. Classen, aus der sich der Wert 208,9 ergibt.

Die Auswahl der Analysensubstanz war in dem vorliegenden Falle durch die ausgeprägte Neigung des Wismuts, höchst

---

[1]) Arch. phys. nat. **10**, 10 (1883).

[2]) J. Chem. Soc. **51**, 679 (1887).

[3]) Ber. **23**, 938 (1890).

[4]) Dies. Journ. [2] **50**, 461 (1894).

[5]) Betr. ausführlicher Schilderung der historischen Verhältnisse verweise ich auf die Arbeiten von A. Classen, a. a. O., L. Birckenbach, a. a. O., H. Mehler, Inaug.-Diss., Erlangen, 1905, und R. L. Janssen, Inaug.-Diss., Erlangen, 1906.

[6]) Vergl. hierzu die Kritiken von R. Schneider, Pogg. Ann. **107**, 626 (1859); dies. Journ. [2] **30**, 240 (1884); A. Classen, a. a. O., und H. Mehler, a. a. O.

[7]) Kurz, nachdem die von Hrn. Dr. L. Birckenbach ausgeführte Bestimmungsreihe erledigt war, erschien eine Notiz von R. H. Adie, welche aber ohne Belang ist, da die Arbeitsmethoden von R. Schneider und A. Classen verwechselt werden.

komplizierte basische Salze zu bilden, ganz außerordentlich erschwert; die Bearbeitung des Themas konnte erst erfolgen, nachdem die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Wismuts und zahlreicher seiner Verbindungen studiert und die von älteren Forschern angewandten Bestimmungsmethoden kontrolliert worden waren.[1])

Immer haben wir im Verlaufe unserer Untersuchungen über das Wismut erkennen müssen, daß das Element nur sehr wenige, zu exakten Bestimmungen verwendbare Verbindungen bildet. Ohne besondere Apparatur wägbar sind nur das kompakte, metallische Wismut[2]) und das Wismutoxyd; beide entsprechen zugleich den Anforderungen an Luftbeständigkeit und bedingungslos konstante Zusammensetzung: wir stehen daher nicht an, zu sagen, daß eine mit größter Sorgfalt ausgeführte Synthese des Wismutoxyds für die Atomgewichtsbestimmung dieses Elements ausschlaggebend sein muß, und daß — soweit bisher unsere Kenntnis reicht — alle anderen Methoden nur dazu geeignet sind, dem so erhaltenen Werte größere Bedeutung zu verleihen!

Jeder, der die zwischen R. Schneider[3]) und A. Classen[4]) stattgehabte Polemik liest, wird erkennen, daß sich eine Revision des Atomgewichts von Wismut auf die Untersuchung von mindestens zwei Wismutsorten erstrecken muß, von denen die eine nach dem Verfahren von R. Schneider, die andere nach der Vorschrift von A. Classen dargestellt worden ist.

Wir waren in der beneidenswerten Lage, das Originalpräparat von A. Classen verwenden zu können und haben

---

[1]) Auf die Beschreibung aller dieser mühevollen und so oft resultatlos verlaufenen Voruntersuchungen kann ich natürlich hier nicht eingehen; die für wichtig gehaltenen Vorversuche sind in den Dissertationen von L. Birckenbach, H. Mehler und R. L. Janssen angegeben.

[2]) Nach einer Beobachtung von L. Birckenbach ist ganz fein zerriebenes und angefeuchtetes Wismut imstande, sich bei längerer Aufbewahrung an der Luft oberflächlich zu oxydieren; das durch unterphosphorige Säure abgeschiedene, äußerst fein verteilte Metall scheint der Oxydation noch leichter zugänglich zu sein.

[3]) Dies. Journ. [2] **42**, 553 (1890); **44**, 23 (1891); **50**, 461 (1894).

[4]) Dies. Journ. [2] **43**, 133 (1891); **44**, 411 (1891).

uns andere Wismutsorten nach folgenden Verfahren mit größter Sorgfalt dargestellt.[1])

Wismutsorte I wurde im engsten Anschlusse an die von R. Schneider[2]) zuletzt gemachten Angaben gewonnen: das von E. Merck-Darmstadt bezogene basische Wismutnitrat wurde in reinster Salpetersäure[3]) gelöst und durch reinstes Wasser[4]) wieder ausgefällt. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Prozesses wurden je 280 g des Präparates in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 gelöst. Die filtrierte Lösung wurde mit frisch bereitetem Ammoniak[5]) übersättigt und dann mit ebenfalls neu hergestelltem Ammoniumsulfid[6]) in genügendem Überschusse versetzt. Nach längerem Digerieren wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser zunächst quantitativ ausgewaschen und dann zur sicheren Entfernung von jeder Spur Eisen mit verdünnter Salzsäure[7]), die man 6- bis 8mal erneuerte, 24 Stunden lang digeriert.

---

[1]) Die Vorversuche führten wir mit einem Wismutpräparate aus, welches ich der Freundlichkeit meines verstorbenen Kollegen C. Stolberg verdankte; das Material enthielt als einzige Verunreinigung eine außerordentlich geringe Menge von Blei und wurde durch dreimaliges Umschmelzen mit chemisch reinem, silberfreiem Cyankalium gereinigt. Ich habe leider nicht mehr in Erfahrung bringen können, ob das einst von E. Merck-Darmstadt bezogene Oxychlorid vor der Abgabe an uns nicht schon irgend welcher Reinigung unterzogen worden war.

[2]) Dies. Journ. [2] 50, 461 (1894).

[3]) Reinste Salpetersäure gewannen wir durch mehrmalige, fraktionierte Destillation von roter, rauchender Salpetersäure, die uns E. Merck-Darmstadt geliefert hatte, aus Platinretorten. Der Mittellauf wurde weiter destilliert, bis eine Probe, mit reinstem Wasser verdünnt, sich als frei von Chlor und Eisen erwies. Die Säure wurde in einer Platinflasche gesammelt, vor dem Gebrauche noch einmal destilliert und, mit reinstem Wasser zu dem gewünschten spez. Gew. verdünnt, verwendet.

[4]) Das benötigte reine Wasser wurde durch fraktionierte Destillation des im Laboratorium destillierten Wassers aus Platinretorten gewonnen. Betreffs näherer Beschreibung der Darstellung der Reagentien vergl. L. Birckenbach, a. a. O.

[5]) Gewonnen aus sublimiertem Ammoniumchlorid und chemisch reinem Calciumoxyd.

[6]) Bereitet aus dem reinen Ammoniak und arsenfreiem Schwefelwasserstoff.

[7]) So gewonnen, daß unter Kühlung in unser reinstes Wasser aus der reinen Salzsäure durch Erhitzen erhaltenes Chlorwasserstoffgas ein-

Der Rückstand wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion dekantiert, filtriert, auf dem Wasserbade scharf getrocknet und dann mit starker Salpetersäure zersetzt; nachdem die Stickoxyde durch Erhitzen verjagt worden waren, verdünnte man mäßig mit Wasser und entfernte den Schwefel durch mehrfache Filtration. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser verteilt und so lange mit Natronlauge [1]) digeriert, bis das Filtrat schwefelsäurefrei war. Die quantitative Entfernung der Schwefelsäure ist zwar sehr zeitraubend, aber unbedingt notwendig, da sonst, wie schon R. Schneider [2]) gezeigt hat, stets etwas basisches Wismutsulfat mit dem basischen Nitrat gefällt wird; das Reaktionsprodukt hält nun andererseits Alkali sehr hartnäckig zurück, und kann nach unseren Beobachtungen selbst durch wochenlang fortgesetztes, ununterbrochenes Auswaschen niemals quantitativ von den letzten Spuren dieser Verunreinigung befreit werden; da aber glücklicherweise durch die noch folgende Behandlung des Präparates ein jetzt noch zu konstatierender, geringer Alkaligehalt sicher und vollständig entfernt wurde, wuschen wir das Produkt so sorgfältig als möglich aus, lösten es in Salpetersäure, dampften die Lösungen unter Verwendung aller Vorsichtsmaßregeln zur Kristallisation ab, reinigten die von der Mutterlauge getrennten Kristalle mit verdünnter Salpetersäure und verwandelten sie in basisches Nitrat. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Prozesses wurde das erhaltene basische Nitrat mit stark verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen, bei niederer Temperatur getrocknet und dann in Wismutoxyd übergeführt; dieses reduzierten wir in einem sehr lebhaften Wasserstoffstrome.[3])

---

geleitet wurde, und, wie alle anderen Reagentien, immer kurz vor dem Gebrauche bereitet.

[1]) Aus metallischem Natrium frisch bereitet.

[2]) Dies. Journ. [2] 50, 461 (1894).

[3]) Der Wasserstoff, aus chemisch reinem, platiniertem Zink und reinster, destillierter Schwefelsäure bereitet, wurde durch Kalilauge, Silbernitrat- und Kaliumpermanganatlösung, dann durch konzentrierte Schwefelsäure geschickt, trat durch eine, mit platiniertem Asbest gefüllte Kugelröhre in ein rotglühendes, mit Kupferspiralen angefülltes Glasrohr, und wurde nochmals durch Schwefelsäure und schließlich

Das nach der sehr langsam verlaufenen Reduktion erhaltene Metall wurde unter chemisch reinem, silberfreiem Cyankalium umgeschmolzen, gereinigt und schließlich poliert.

Wismutsorte II gewannen wir unter Anlehnung an das von A. Classen ausgearbeitete Verfahren, wie folgt:

Die unter Umrühren mit Alkohol versetzte und filtrierte salzsaure Lösung des reinsten Merckschen Wismutoxychlorids wurde in Bechergläsern von je 4 Liter Inhalt durch Wasser gefällt und die von den Niederschlägen abgegossene Flüssigkeit noch einmal mit der gleichen Menge Wasser vermischt; so wurden im ganzen nur $^3/_5$ des in Bearbeitung genommenen Wismuts als basisches Chlorid gewonnen und weiter verarbeitet. Die Niederschläge wurden erschöpfend mit Wasser dekantiert, dann von neuem in Salzsäure gelöst und mit Wasser ausgefällt.

Dieses Verfahren wurde zwölfmal wiederholt.

Das zuletzt gewonnene basische Chlorid wusch man wieder auf das Sorgfältigste aus und löste es nach dem Trocknen in Salzsäure; die mit etwas Wasser verdünnten Lösungen wurden filtriert und mit frisch bereitetem Ammoniak und Ammoniumcarbonat wiederholt ausgefällt.

Diese Operation wurde dreimal nacheinander wiederholt.

Endlich wurden die gewaschenen Niederschläge in Salzsäure gelöst, noch einmal basisches Wismutchlorid gefällt und dieses, nach dem Auswaschen und Trocknen, durch zwei- bis dreimaliges Schmelzen mit reinstem Cyankalium im Porzellantiegel zu Wismut reduziert. Der Regulus wurde gereinigt, poliert und in Salpetersäure gelöst; nachdem die klare Lösung mit Ammoniak bis zur Abscheidung eines geringen Niederschlages, der sofort wieder mit einigen Tropfen Salpetersäure aufgenommen wurde, versetzt und mit 50 ccm konzentrierter Salpetersäure und etwas Wasser vermischt worden war, wurde sie der Elektrolyse unterworfen. Als Stromquelle dienten Akkulumatoren, als Anode ein sehr dünnes Platinblech, bzw. ein starker Platindraht, als Kathode ein Platindrahtnetz, bzw. eine kegelförmige Platinelektrode.[1])

durch Phosphorpentoxyd geleitet, ehe er mit dem Wismutoxyd in Berührung kam.

[1]) Auf die Erscheinungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen werde ich demnächst zurückkommen.

Das Wismut schied sich in schönen Kristallen aus und wurde, wenn immer sich eine genügende Menge niedergeschlagen hatte, von der Kathode sorgfältig abgelöst, mit verdünnter Salpetersäure, Wasser, absolutem Alkohol und Äther gewaschen, bei sehr niederer Temperatur getrocknet und, nachdem es mehrmals unter dem reinen Cyankalium im Porzellantiegel umgeschmolzen worden war, gereinigt und poliert.

Wismutsorte III war das spektralanalytisch als rein befundene, von A. Classen freundlichst überlassene Metall, das wir vor der Verwendung gleichfalls unter Cyankalium umschmolzen und polierten.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Classen auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Übersendung des kostbaren Materials den verbindlichsten Dank auszusprechen, ist mir ein lebhaftes Bedürfnis!

Alle nur denkbaren Versuche sind angestellt worden, um in diesen Präparaten irgendwelche Verunreinigungen nachzuweisen: es ist uns dies nicht gelungen.

Vor der Verwendung zur Bestimmung wurden die einzelnen Präparate in der jeweils gewünschten Menge noch einmal unter dem reinen Cyankalium umgeschmolzen und nach erfolgter Reinigung poliert und mit einem seidenen Tuche sorgfältig abgerieben.

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, haben wir auf Grund der Vorversuche erkannt, daß die einzig sichere, direkte, d. h. ohne besondere Apparatur ausführbare Methode zur Bestimmung des Atomgewichts von Wismut die Synthese des Oxydes ist; hierdurch wird zugleich das Verhältnis zwischen Wismut und Sauerstoff festgestellt.

Das Ergebnis unserer Vorversuche läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen: Ist das angewandte Wismut rein, steht beim Auflösen desselben reine Salpetersäure von nicht zu hohem spez. Gew. zur Verfügung und gelingt es, beim Abdampfen der Lösungen und beim Glühen des Rückstandes jeglichen Verlust zu verhüten, so muß das Ergebnis der Bestimmung außerordentlich genau werden; es gilt dann nur noch, zu unter-

suchen, ob das durch Glühen des Nitrats erhaltene Oxyd nicht Gase einschließt. Für das ganze Verfahren ist also nur die Sorgfalt ausschlaggebend, mit welcher man arbeitet.

Von größtem Werte war zunächst die Wahl des zur Auflösung des Wismuts dienenden Apparates; hier eine endgültige Entscheidung zu treffen, war nicht so leicht, als es dem Fernstehenden erscheinen möchte.

R. Schneider hatte das Wismut in einem besonders konstruierten Glasgefäße gelöst und auch A. Classen hatte sich zuerst eines derartigen, aber aus Platin gefertigten Apparates bedient, sich aber später auf ein System von Platinschalen beschränkt. Die Beobachtung von A. Classen, daß eine mit Wasser genügend verdünnte Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur auf größere Stücke von Wismut nicht einwirkt, wurde von uns bestätigt, und andererseits kann unmöglich in Abrede gestellt werden, daß die von ihm verwandte Apparatur verlockend einfach erscheint; sichere Gewähr dafür, daß Verluste beim Auflösen des Wismuts unbedingt vermieden werden können, leistet diese Apparatur aber keinesfalls. Wir haben uns daher, wie R. Schneider, eines eigenen Apparates zur Auflösung des Wismuts bedient. Da Quarzapparate sich nicht gleichmäßig in die gewünschte Form bringen ließen und Platinapparate wegen der Unmöglichkeit, den Lösungsprozeß verfolgen zu können, ausgeschlossen waren, haben wir den weiter unten beschriebenen Apparat aus Glas[1]) anfertigen lassen müssen.

Eine große, sogar den Abbruch der ersten Bestimmungen veranlassende Schwierigkeit begegnete uns bei dem Abdampfen der Nitratlösungen insofern, als Porzellantiegel während der wärmeren Jahreszeit nicht benutzt werden konnten; trotzdem wir stets die Tiegel kaum bis zur Hälfte mit der Lösung angefüllt hatten, begann das Nitrat, sobald es nach und nach fest wurde, nachts aus dem inneren in den äußeren Tiegel überzukriechen. Glücklicherweise traten diese höchst bedenklichen Erscheinungen nicht ein, wenn die Lösungen in doppelten Platinschalen von geeigneter Größe eingedampft wurden, und

[1]) Alle Glasapparate, mit welchen wir arbeiteten, wurden zunächst ausgedämpft und dann mit demjenigen Reagens, mit welchem sie später in Berührung kamen, bei erhöhter Temperatur erschöpfend behandelt.

im Winter konnten wir schließlich auch wieder Porzellantiegel verwenden.

Noch war ein äußerst wichtiger Punkt genau zu untersuchen: es war festzustellen, ob es nicht gelingen könnte, bei der Zersetzung des Nitrats oder Subnitrats mechanische Verluste an Wismut zu vermeiden; R. Schneider konnte bekanntlich in dem vorgelegten Apparate Spuren von Wismut nachweisen. Unsere diesbezüglichen Versuche zeigten, daß ein mechanischer Verlust unbedingt vermieden werden kann, vorausgesetzt, daß die Zersetzung des Nitrats ganz außerordentlich langsam erfolgt und die Temperatur so geregelt wird, daß überhaupt erst nach 10- bis 12tägigem Erhitzen eine Abgabe von Stickoxyden erfolgen kann; unter den von uns schließlich eingehaltenen Bedingungen war Wismut in der Vorlage niemals aufzufinden.

Nachdem noch festgestellt worden war, daß sorgfältig dargestelltes Wismutoxyd beim Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen keine Gewichtsveränderung erleidet, konnten wir endlich mit der Ausführung der endgültigen Bestimmungen beginnen.

Das Gewicht des Wismuts wurde durch doppelte Wägung[1]) festgestellt; die abgewogene Menge[2]) wurde hierauf in den zur Auflösung dienenden Apparat (Fig. 1) übergeführt. Der Apparat besteht aus einem, mit 60 cm langem, eingeschliffenen Steigrohre versehenen Erlenmeyer-Kolben von 230 bis 250 ccm Inhalt; an dem Steigrohr befindet sich ein kurzes, durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschließbares Seitenrohr, durch welches man die frisch destillierte und mit ebenfalls kurz vor dem Gebrauche dargestelltem, reinsten Wasser bis zum spez. Gew. 1,05 verdünnte Salpetersäure[3]) einfließen läßt. Man stellte den so beschickten Apparat auf ein Wasserbad, dessen

Fig. 1.

---

[1]) Die zu diesen Bestimmungen benutzte Wage und das Wägungsverfahren findet sich bei L. Birckenbach, a. a. O., ausführlich beschrieben.

[2]) Größere Stücke von Wismut wurden, um den Lösungsprozeß nicht über Gebühr zu verlängern, in einem gereinigten Porzellanmörser mit dem Pistill in 2—3 Stücke zerschlagen und dann in gleicher Weise behandelt.

[3]) Eine Säure von dieser Konzentration wirkt auf größere Stücke von

Porzellanringe mit Seidentuch sorgfältig umwickelt waren, bedeckte das Steigrohr mit einem kleinen Schutztrichter und brachte über diesen noch ein aus Glasplatten zusammengesetztes Dach an. Das Wasserbad wurde jetzt auf 50° bis 60° angeheizt; bei dieser Temperatur ging die Auflösung des Metalles in aller Ruhe vor sich und war, je nach der angewandten Wismutmenge, nach einigen Stunden bzw. nach einem Tage beendet.

Die klare, erkaltete Lösung wurde sehr sorgfältig in einzelnen Portionen in den gewogenen Porzellantiegel[1]), bzw. in die Platinschale[2]), übergeführt, dieser in einen zweiten, größeren Tiegel, bzw. in eine Platinschale, gestellt und in die mit Seidentuch umwickelten Ringe des Wasserbades eingesenkt, das durch einen Schutztrichter und ein Glasdach geschützt wurde, so daß die Dämpfe abziehen konnten, ohne daß Staub in die Flüssigkeit gelangt wäre. Sobald die geringe Menge der Lösung verdampft war, füllten wir den Tiegel wieder bis ungefähr zur Hälfte an und brachten die Nitratlösung nach und nach quantitativ in den Tiegel; der Erlenmeyer-Kolben wurde so lange mit reinstem Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden waren, ausgespült, bis eine Probe uns zeigte, daß Wismut nicht mehr nachzuweisen war.[3])

Wismut bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach oder gar nicht ein; die vollständige Auflösung vollzieht sich erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade.

[1]) Die von uns benutzten Berliner Porzellantiegel wurden je zehn Stunden lang im heftigsten Gebläsefeuer ausgeglüht, nachdem wir die überraschende, von W. Hempel und H. Thiele, Z. anorg. Chem. 11, 82 (1896), bei Rose-Tiegeln aus Meißner Porzellan gemachte Beobachtung bestätigen konnten, daß das Tiegelgewicht erst nach mindestens 7stündigem Glühen konstant wird. Betreffs analytischer Belege siehe L. Birckenbach, a. a. O.

[2]) Alle verwendeten Platingefäße wurden längere Zeit mit reinster, konzentrierter Salzsäure, bzw. abwechselnd mit dieser und mit destillierter Salpetersäure ausgekocht, und dann noch mit Ammoniumchlorid in bekannter Weise behandelt; kleinere Platinapparate wurden außerdem noch mit primärem Kaliumsulfat ausgeschmolzen.

[3]) Wir haben diese Probe niemals früher angestellt, als wenn der Kolben zehn- bis zwölfmal ausgespült worden war; dann war in keinem Falle mehr Wismut nachzuweisen. Daß beim Umgießen und Nachspülen jeder Verlust auf das peinlichste vermieden wurde, braucht wohl kaum

Nachdem innerhalb 10 bis 15 Tagen die Verdunstung der gesamten Flüssigkeit bis zu einem festen Kuchen auf dem Wasserbade (bei ungefähr 80° bis 90°) erfolgt war, wurde der erkaltete Rückstand in einigen Fällen direkt weiter behandelt, meist aber durch mehrmaliges Abrauchen mit kleinen Mengen unseres reinsten Wassers in basisches Nitrat verwandelt, durch dessen Bildung jedesmal ein Teil der Salpetersäure sich beim erneuten Erwärmen auf dem Wasserbade verflüchtigen läßt.[1])

In allen Fällen ließen wir den Rückstand noch mindestens 24 Stunden lang auf dem jetzt zum lebhaften Sieden erhitzten Wasserbade stehen und brachten dann die erkalteten Tiegel, bzw. Schalen in ein einfaches Asbestluftbad, das wir uns aus fünf gleichmäßig geschnittenen Asbestplatten mit Hilfe einiger Kupferschienen zusammengestellt hatten, und in welchem die Tiegel, bzw. Schalen mit einem Kontrollapparat (Fig. 2) verbunden wurden.

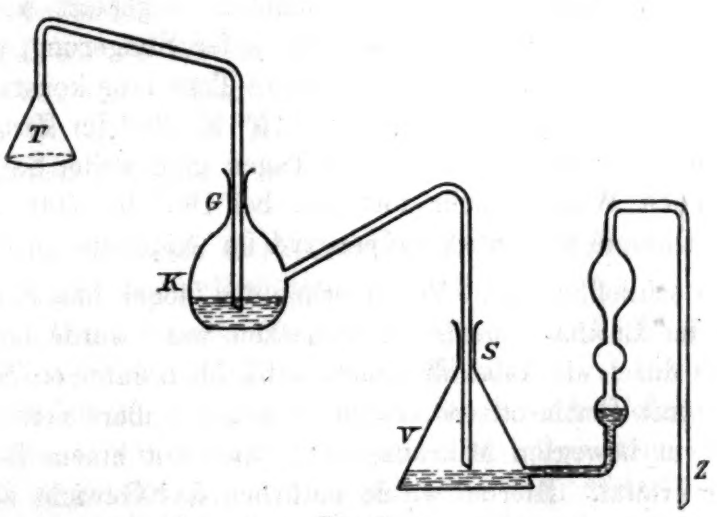


Fig. 2.

Der Trichter *T* wurde derart aufgesetzt, daß er ungefähr 2 cm in das äußere Gefäß reichte und somit das innere in der Weise vollständig bedeckte, daß alle entwickelten Dämpfe ihren

erwähnt zu werden; glücklicherweise erwirbt man sich ja bei wiederholter Ausführung einer und derselben Manipulation eine solche Geschicklichkeit, daß man für den Erfolg garantieren kann.

[1]) Das letztgenannte Verfahren ist unbedingt vorzuziehen, weil sich das basische Nitrat bei der nachfolgenden Behandlung viel ruhiger und

Weg durch den Trichter nehmen mußten. Das Glasrohr, an welches der Trichter angeschmolzen war, hatte man um ungefähr 70° und in einer Entfernung von ungefähr 20 cm nochmals und abwärts gebogen; sein Ende war gasdicht bei *G* in dem Rundkölbchen *K* eingeschliffen. Letzteres war mit etwas reinstem Wasser gefüllt und mittels des Glasschliffes *S* gasdicht mit dem Erlenmeyer-Kolben *V* verbunden, der einer Volhardschen Ente nachgebildet, mit reinster, verdünnter Salpetersäure angefüllt und bei *Z* mit einem Aspirator verbunden war. Nachdem wir noch ein Thermometer so angebracht hatten, daß dieses am äußeren Tiegel anlag, bedeckten wir das Asbestbad mit einer durchschnittenen und mit Ausbuchtungen für Thermometer und Glasrohr versehenen Asbestplatte, kühlten die Kölbchen *K* und *V* mit fließendem Wasser und saugten mit Hilfe des Aspirators einen langsamen, regelmäßigen Luftstrom durch den ganzen Apparat.

Das Luftbad wurde nun allmählich angeheizt und die Temperatur von 100° bis 125° bei jeder Steigerung um 5° längere Zeit und bei 125° fünf bis sechs Tage lang konstant erhalten; nach weiterem Erhitzen um 15° bis 20° im Zwischenraum von abermals fünf bis sechs Tagen ging weder Salpetersäure, noch Wasser mehr fort und bei 190° bis 200° traten bereits Dämpfe von Stickstoffperoxyd im Apparate auf [1])

Als schließlich keine Veränderung des Tiegel- bzw. Schaleninhalts im Luftbade mehr zu bemerken war, wurde letzteres zunächst durch ein Asbestdrahtnetz, schließlich durch ein Nickeldreieck mit Platinspitzen ersetzt und das äußere Gefäß erst mit einem bewegten Mikrobrenner, dann mit einem Bunsenbrenner erhitzt. Hierbei wurde natürlich das Gewicht ständig kontrolliert; schließlich wurde der Rückstand unter allen Vorsichtsmaßregeln bis zum Schmelzen erhitzt.

---

sicherer zersetzen läßt, als das neutrale Salz; aus letzterem sind die letzten Reste von überschüssiger Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur wohl kaum quantitativ zu entfernen.

[1]) Die Angaben gelten für das basische Nitrat; wenn reines Nitrat zersetzt werden mußte, wurden die angegebenen Zeiten zum mindesten verdoppelt, und namentlich wurden die wenig über 100° liegenden Temperaturen sehr lange konstant erhalten.

Die Synthese des Wismutoxyds wurde als beendigt angesehen, wenn nach nun wiederholtem Glühen drei aufeinander folgende Wägungen konstantes Gewicht zeigten.

Es war außerordentlich wichtig, zu prüfen, ob der Inhalt unseres Kontrollapparates Wismut enthalte; zu diesem Zwecke wurde die in ihm enthaltene Flüssigkeit sofort nach Beendigung jeder Bestimmung mit der vom Nachspülen des äußeren Schutzgefäßes, des Trichters und des ganzen Apparates herrührenden vereinigt. Bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach saure, erwärmte Lösung zeigte sich nicht einmal ein Farbenwechsel. Es war also unter den von uns angewandten Vorsichtsmaßregeln nicht die geringste Spur von Wismut mechanisch mit übergegangen.

Noch war festzustellen, ob das aus dem Nitrat erhaltene Wismutoxyd Gase okkludiere. Je 2 g der gewogenen Rückstände lieferten, in der von Th. W. Richards beschriebenen Weise behandelt, nur eine so außerordentlich geringe Spur Gas, daß wir sie für das Atomgewicht unmöglich in Rechnung setzen konnten. Unser Befund stimmt mit den von Th. W. Richards und E. F. Rogers[1]) erhaltenen Resultaten also vollkommen überein.

Die endgültigen Bestimmungen lieferten folgende auf das Vakuum berechnete Resultate (siehe S. 470).

Im ganzen nahmen 162,79132 g Wismut 18,78228 g Sauerstoff auf und lieferten 181,57360 g Wismutoxyd. Der höchste Wert ist 208,20, der niedrigste 207,88, die Abweichung somit 0,32; das arithmetische Mittel aus sämtlichen zehn Bestimmungen ergibt für das Atomgewicht die Zahl 208,015.[2]) Der sogen. wahrscheinliche Fehler berechnet sich unter der Voraussetzung, daß jeder Bestimmung gleiches Gewicht beigelegt wird, zu $\pm$ 0,02.

Es erscheint interessant und für die Beurteilung der von uns erhaltenen Zahlen wertvoll, einen Vergleich zwischen

[1]) Proc. Am. Acad. 28, 200; Z. anorg. Chem. 6, 80 (1894).

[2]) Infolge eines unbedeutenden Rechenfehlers, der jetzt bei der Nachrechnung gefunden wurde, ist der Mittelwert der Resultate in Birckenbachs Dissertation versehentlich zu 208,0$_5$ angegeben worden.

Metallsorte	Angewandt g Bi	Gefunden g Bi_2O_3	Gefunden g O	Gefunden % Bi	Gefunden % O	Atomgewicht O = 16,00
I.	9,63289	10,74328	1,11039	89,664	10,336	$208,2_0$
I.	10,41101	11,61288	1,20187	89,651	10,349	$207,9_6$
I.	10,97914	12,24528	1,26614	89,661	10,339	$208,1_1$
I.	10,11990	11,28800	1,16810	89,653	10,347	$207,9_2$
	41,14294	45,88944	4,74650	Arithmetisches Mittel:		$208,0_3$
II.	18,96770	21,15541	2,18771	89,659	10,341	$208,0_8$
II.	11,99601	13,38001	1,38400	89,654	10,346	$208,0_2$
II.	27,23022	30,37392	3,14370	89,651	10,349	$207,8_8$
II.	24,98170	27,86431	2,88261	89,655	10,345	$207,9_9$
	83,17563	92,77365	9,59802	Arithmetisches Mittel:		$207,9_9$
III.	10,11284	11,27998	1,16714	89,653	10,347	$207,9_5$
III.	28,35991	31,63053	3,27062	89,660	10,340	$208,1_0$
	38,47275	42,91051	4,43776	Arithmetisches Mittel:		208,0

unseren Werten und denjenigen zu ziehen, welche andere Forscher vor uns mit Hilfe dieser Methode gewonnen haben.

R. Schneider[1]) fand 1851 in seiner zweiten Versuchsreihe[2]) die Zahlen 208,01, 208,24, 207,99 und 207,95; die höchste Zahl war also 208,24, die niedrigste 207,95 und die Abweichung betrug somit 0,29; das arithmetische Mittel berechnet sich (abgerundet) zu 208,05.

Löwe[3]) erhielt 1883 die Werte 207,663 und 208,036; die Abweichung ist also 0,373 und das arithmetische Mittel (abgerundet) 207,9.

A. Classen[4]) hat 1890 das Atomgewicht des Wismuts zu 209,04974, 209,06726, 208,82489, 208,98019, 208,86062, 208,79693, 208,84337, 208,83146 und 208,86665 bestimmt; die höchste Zahl ist 209,06726, die niedrigste 208,79693; die Abweichung beträgt somit 0,27033. A. Classen berechnet das Atomgewicht im Durchschnitt zu 208,90235, und aus der Summe aller Einzelversuche zu 208,89830.

---

[1]) Pogg. Ann. 82, 303 (1851).

[2]) Auf die erste Versuchsreihe kann nicht eingegangen werden, da R. Schneider sie selbst nicht weiter berücksichtigt hat.

[3]) A. a. O.

[4]) Ber. 23, 938 (1890).

1894 hat dann R. Schneider[1]) bei der Revision seiner älteren Arbeit die Werte 208,14, 207,84, 208,09, 208,15, 207,94 und 208,11 ermittelt. Hier ist die höchste Zahl 208,15 und die niedrigste 207,84; die Abweichung beträgt also 0,31 und das arithmetische Mittel berechnet sich (abgerundet) zu 208,05.

Das Mittel der Abweichungen aller Versuche von R. Schneider und von Löwe beträgt 0,3243 ...., abgerundet also 0,32: das ist diejenige Zahl, welche wir als Abweichung erhielten; das arithmetische Mittel aus den Bestimmungen von R. Schneider und von Löwe berechnet sich zu 208,0: das ist der Wert, welchen wir auf Grund unserer Synthese des Wismutoxyds zur Annahme empfehlen.

Wir waren außerordentlich überrascht, als wir erst vor kurzer Zeit, nachdem die vorliegende Untersuchung bereits vor einigen Jahren beendet und in ausführlicherer Form als Dissertation gedruckt worden war, von befreundeter Seite auf diese Übereinstimmung aufmerksam gemacht wurden.

Es scheint, als sei die hier kurz beschriebene Methode bis zur Grenze ihrer Leistungsfähigkeit ausgenutzt.

Eine Erklärung für die höheren, so außerordentlich konstanten Resultate, welche A. Classen mitgeteilt hat, können wir heute noch nicht geben; so viel können wir aber jetzt schon sagen, daß das Atomgewicht des Wismuts sicher nicht höher, als 208,0 ist, denn Untersuchungen von H. Mehler und R. L. Janssen, welche auf unsere Veranlassung ausgeführt worden sind, haben zu einer Bestätigung der von uns hier aufgestellten Zahl geführt.

Wir hoffen, sehr bald auf diese Frage zurückkommen zu können.

Erlangen, am 18. Januar 1908.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 461 (1894).

Kondensationsprodukte von Dinitrochlorbenzol mit Amidochinolinen;

von

W. Meigen

(in Gemeinschaft mit H. Garbs, W. Merkelbach und G. Wichern).

In der gleichen Weise wie mit anderen primären Aminen kondensiert sich 1,4-Dinitrochlorbenzol auch mit Amidochinolinen. Wir haben einige dieser bisher noch nicht bekannten Verbindungen dargestellt, um von ihnen aus zu Chinophenazinen zu gelangen. Da die im Pyridinring amidierten Chinoline zurzeit noch nicht auf einfache Weise erhältlich sind, haben wir uns auf die im Benzolkern amidierten Chinoline beschränkt. Diese Amidochinoline können leicht durch Reduktion der entsprechenden Nitroderivate gewonnen werden. p-Nitrochinolin wird aus p-Nitroanilin nach der Skraupschen Synthese dargestellt, wobei man zweckmäßig nach dem Vorschlag von Knueppel[1]) als Oxydationsmittel Arsensäure anwendet. Ebenso erhält man aus m-Nitroanilin ein Gemisch von m- und ana-Nitrochinolin. Die von Knueppel hierfür gegebene Vorschrift[2]) wurde von uns insofern etwas abgeändert, als der durch Fällen mit Natronlauge erhaltene Niederschlag abfiltriert und nach dem Trocknen mit Äther ausgezogen wurde. Die Nitrochinoline lösen sich hierin auf, während das nebenbei entstandene Harz ungelöst zurückbleibt. Das nach Entfernung des Äthers hinterbleibende Gemisch der beiden Nitrochinoline wurde im Extraktionsapparat mit Petroläther ausgezogen, worin sich das ana-Nitrochinolin löst. Das zurückbleibende m-Nitrochinolin wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

o- und ana-Nitrochinolin werden durch direktes Nitrieren

---

[1]) Knueppel, Ber. 29, 703 (1896).

[2]) Knueppel, Ber. 29, 706 (1896); Decker, dies. Journ. [2] 63, 573 (1901).

von Chinolin erhalten. Nach der von Claus und Kramer[1]) gegebenen Vorschrift, die später von Claus und Setzer[2]) etwas abgeändert ist, wird Chinolinsulfat in ein auf —20° abgekühltes Gemisch von 1 Teil rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und 2 Teilen rauchender Schwefelsäure (40% Anhydrid) eingetragen, die Lösung 24 Stunden bei 0° stehen gelassen und dann in Wasser gegossen. Das sich hierbei abscheidende Dinitrochinolin wird abfiltriert und das Filtrat unter guter Kühlung mit Ammoniak gefällt.

Dieses Verfahren hat verschiedene Übelstände. Um die Bildung von Dinitrochinolin und Harz möglichst zu vermeiden, ist es unbedingt erforderlich, das Nitrierungsgemisch lange und stark abzukühlen und auch das Eintragen des Chinolinsulfates langsam vorzunehmen. Dadurch wird das Verfahren sehr umständlich und vor allem sehr zeitraubend. Wesentlich schneller und bequemer gelangt man auf folgendem Wege zum Ziel. Zu 150 g Chinolinsulfat, die sich in einem durch Eiswasser von aussen gekühlten Kolben befinden, läßt man aus einem Tropftrichter 300 g rauchende Schwefelsäure (40% Anhydrid) fließen. Darauf gibt man in den Tropftrichter 150 g rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und läßt diese langsam in die dunkelrote Chinolinsulfatlösung eintropfen; hierbei wird der Kolben durch Eiswasser ständig gekühlt. Wenn alle Salpetersäure zugegeben ist, beobachtet man in dem Kolben zwei Schichten, unten die dunkelgefärbte Chinolinsulfatlösung, darüber die hellere Salpetersäure. In dem Maße, wie beide Flüssigkeiten sich mischen, findet eine langsame Nitrierung statt. Will man die Einwirkung beschleunigen, so schüttelt man den im Wasser stehenden Kolben von Zeit zu Zeit gelinde um, ohne jedoch zunächst eine vollständige Mischung herbeizuführen. Es hat sich bei dieser Arbeitsweise niemals Dinitrochinolin oder Harz gebildet, selbst dann nicht, wenn sich die Mischung infolge zu starken Schüttelns auf 70°—80° erwärmte. Wenn die Flüssigkeit vollständig homogen geworden ist, läßt man sie zweckmäßig noch einige Stunden lang stehen, um die Nitrierung zu vollenden. Dann gießt man das dickflüssige Reaktionsgemisch unter Um-

[1]) Claus u. Kramer, Ber. 15, 561 (1882).
[2]) Claus u. Setzer, dies. Journ. [2] 53, 390 (1896).

rühren in 5 Liter kaltes Wasser und kann, da eine Abscheidung von Dinitrochinolin nicht eintritt, ohne weiteres mit konzentriertem Ammoniak fällen, wobei man durch Zugabe von Eisstückchen Sorge trägt, daß sich die Flüssigkeit nicht über Zimmertemperatur erwärmt. Wir erhielten so nach der Trennung der beiden entstandenen Nitrochinoline aus 100 g Chinolin 65 g o-Nitrochinolin und 55 g ana-Nitrochinolin, d. h. 89% der theoretischen Ausbeute.

Zur Trennung des Gemisches von o- und ana-Nitrochinolin benutzten wir, wie schon Claus und Kramer, die salpetersauren Salze, von denen das des ana-Nitrochinolins sehr viel schwerer löslich ist, als die o-Verbindung. Löst man das bei der Fällung der Nitroprodukte erhaltene Gemisch in der fünfzehnfachen Gewichtsmenge verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,12) unter Erwärmung auf, so scheidet sich nach dem Erkalten reines salpetersaures ana-Nitrochinolin vom Schmelzpunkt 189° aus. Zur Gewinnung der freien Base übergießt man das Salz mit so viel verdünnter Salpetersäure, daß bei etwa 60° völlige Lösung eintritt. Bleibt man bei der nun folgenden Neutralisation mit konzentriertem Ammoniak in der Nähe dieser Temperatur, so scheidet sich das ana-Nitrochinolin in seidenglänzenden Nadeln ab, die den richtigen Schmelzp. 72° zeigen. Durch Neutralisieren des Filtrates von dem salpetersauren ana-Nitrochinolin erhält man die Gesamtmenge des o-Nitrochinolins, vermischt mit einem geringen Rest der ana-Verbindung, der sich auch durch fraktionierte Kristallisation nicht ohne weiteres entfernen läßt. Die weitere Trennung geschieht am besten erst nach der Reduktion.

Als Reduktionsmittel haben wir stets Zinnchlorür angewandt und das sich ausscheidende Zinndoppelsalz mit Natronlauge zerlegt. Bei p- und ana-Nitrochinolin erhielten wir auf diese Weise etwa 80% der theoretischen Ausbeute. Während diese beiden Verbindungen nur durch Umkristallisieren gereinigt zu werden brauchen, muß das o-Amidochinolin mit Wasserdampf destilliert werden, wobei die geringen Mengen der ana-Verbindung, die bei der Trennung der Nitrokörper zurückgeblieben waren, nicht mit übergehen. Es gelang uns hierbei nur 70% der theoretischen Menge zu erhalten. Beim m-Amidochinolin schüttelt man am besten nach der Zerlegung des Zinn-

doppelsalzes mit Natronlauge die ganze Flüssigkeit mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt das m-Amidochinolin zunächst als Öl zurück, das aber nach einiger Zeit erstarrt. Man erhält so etwa 80%—90% der theoretischen Ausbeute.

Kondensation von o-Amidochinolin mit Dinitrochlorbenzol.

Die Vereinigung von Dinitrochlorbenzol mit o-Amidochinolin geht schon bei mehrstündigem Kochen der alkoholischen Lösung beider am Rückflußkühler vor sich. Da die Ausbeute hierbei jedoch zu wünschen übrig läßt, empfiehlt es sich mehr, 1 Mol. Dinitrochlorbenzol mit 2 Mol. o-Amidochinolin in einer Schale zusammenzuschmelzen. Schon nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad zeigen sich in der Schmelze rote Kristalle von salzsaurem Amidochinolin, untermischt mit den gelben des Kondensationsproduktes. Man erhitzt, bis die Masse fast vollkommen fest geworden ist, läßt sie erkalten und pulvert das steinhart gewordene Reaktionsprodukt möglichst fein. Zur Entfernung des salzsauren Amidochinolins wäscht man das Pulver so lange mit warmem Wasser, dem man zweckmäßig ein wenig Salzsäure zusetzt, bis dieses farblos abläuft. Durch Fällen der salzsauren Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak kann man das darin enthaltene Amidochinolin wiedergewinnen. Entfernt man noch etwa unzersetzt gebliebenes Dinitrochlorbenzol mit warmem Alkohol, so bleibt das Kondensationsprodukt nahezu rein zurück. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Von vornherein erschien es nicht ausgeschlossen, daß sich die beiden Komponenten, auch in gleichem Verhältnis zur Reaktion gebracht, quantitativ miteinander vereinigen würden, da auch das zuerst entstehende salzsaure Amidochinolin der Kondensation noch fähig sein sollte. Bei einem mit diesen Verhältnissen angestellten Versuch zeigte es sich jedoch, daß sich nur die Hälfte des Amidochinolins umgesetzt hatte. Auch erwies es sich als unmöglich, salzsaures Amidochinolin mit Dinitrochlorbenzol zu vereinigen.

rühren in 5 Liter kaltes Wasser und kann, da eine Abscheidung von Dinitrochinolin nicht eintritt, ohne weiteres mit konzentriertem Ammoniak fällen, wobei man durch Zugabe von Eisstückchen Sorge trägt, daß sich die Flüssigkeit nicht über Zimmertemperatur erwärmt. Wir erhielten so nach der Trennung der beiden entstandenen Nitrochinoline aus 100 g Chinolin 65 g o-Nitrochinolin und 55 g ana-Nitrochinolin, d. h. 89% der theoretischen Ausbeute.

Zur Trennung des Gemisches von o- und ana-Nitrochinolin benutzten wir, wie schon Claus und Kramer, die salpetersauren Salze, von denen das des ana-Nitrochinolins sehr viel schwerer löslich ist, als die o-Verbindung. Löst man das bei der Fällung der Nitroprodukte erhaltene Gemisch in der fünfzehnfachen Gewichtsmenge verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,12) unter Erwärmung auf, so scheidet sich nach dem Erkalten reines salpetersaures ana-Nitrochinolin vom Schmelzpunkt 189° aus. Zur Gewinnung der freien Base übergießt man das Salz mit so viel verdünnter Salpetersäure, daß bei etwa 60° völlige Lösung eintritt. Bleibt man bei der nun folgenden Neutralisation mit konzentriertem Ammoniak in der Nähe dieser Temperatur, so scheidet sich das ana-Nitrochinolin in seidenglänzenden Nadeln ab, die den richtigen Schmelzp. 72° zeigen. Durch Neutralisieren des Filtrates von dem salpetersauren ana-Nitrochinolin erhält man die Gesamtmenge des o-Nitrochinolins, vermischt mit einem geringen Rest der ana-Verbindung, der sich auch durch fraktionierte Kristallisation nicht ohne weiteres entfernen läßt. Die weitere Trennung geschieht am besten erst nach der Reduktion.

Als Reduktionsmittel haben wir stets Zinnchlorür angewandt und das sich ausscheidende Zinndoppelsalz mit Natronlauge zerlegt. Bei p- und ana-Nitrochinolin erhielten wir auf diese Weise etwa 80% der theoretischen Ausbeute. Während diese beiden Verbindungen nur durch Umkristallisieren gereinigt zu werden brauchen, muß das o-Amidochinolin mit Wasserdampf destilliert werden, wobei die geringen Mengen der ana-Verbindung, die bei der Trennung der Nitrokörper zurückgeblieben waren, nicht mit übergehen. Es gelang uns hierbei nur 70% der theoretischen Menge zu erhalten. Beim m-Amidochinolin schüttelt man am besten nach der Zerlegung des Zinn-

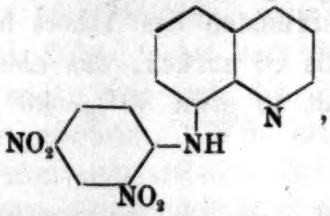
doppelsalzes mit Natronlauge die ganze Flüssigkeit mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt das m-Amidochinolin zunächst als Öl zurück, das aber nach einiger Zeit erstarrt. Man erhält so etwa 80%—90% der theoretischen Ausbeute.

Kondensation von o-Amidochinolin mit Dinitrochlorbenzol.

Die Vereinigung von Dinitrochlorbenzol mit o-Amidochinolin geht schon bei mehrstündigem Kochen der alkoholischen Lösung beider am Rückflußkühler vor sich. Da die Ausbeute hierbei jedoch zu wünschen übrig läßt, empfiehlt es sich mehr, 1 Mol. Dinitrochlorbenzol mit 2 Mol. o-Amidochinolin in einer Schale zusammenzuschmelzen. Schon nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad zeigen sich in der Schmelze rote Kristalle von salzsaurem Amidochinolin, untermischt mit den gelben des Kondensationsproduktes. Man erhitzt, bis die Masse fast vollkommen fest geworden ist, läßt sie erkalten und pulvert das steinhart gewordene Reaktionsprodukt möglichst fein. Zur Entfernung des salzsauren Amidochinolins wäscht man das Pulver so lange mit warmem Wasser, dem man zweckmäßig ein wenig Salzsäure zusetzt, bis dieses farblos abläuft. Durch Fällen der salzsauren Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak kann man das darin enthaltene Amidochinolin wiedergewinnen. Entfernt man noch etwa unzersetzt gebliebenes Dinitrochlorbenzol mit warmem Alkohol, so bleibt das Kondensationsprodukt nahezu rein zurück. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Von vornherein erschien es nicht ausgeschlossen, daß sich die beiden Komponenten, auch in gleichem Verhältnis zur Reaktion gebracht, quantitativ miteinander vereinigen würden, da auch das zuerst entstehende salzsaure Amidochinolin der Kondensation noch fähig sein sollte. Bei einem mit diesen Verhältnissen angestellten Versuch zeigte es sich jedoch, daß sich nur die Hälfte des Amidochinolins umgesetzt hatte. Auch erwies es sich als unmöglich, salzsaures Amidochinolin mit Dinitrochlorbenzol zu vereinigen.

o-Chinolyl-o-p-dinitrophenylamin,



ist in niedrigsiedenden Lösungsmitteln wie Ligroin, Alkohol und Wasser ganz oder fast ganz unlöslich. Es löst sich leicht in Nitrobenzol und kann auch aus Xylol ziemlich gut umkristallisiert werden. Man erhält es so in Form kleiner, orangefarbener Nädelchen, die bei 266° schmelzen. Mit starken Säuren vereinigt es sich zu Salzen, die aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder vollständig gespalten werden, so daß man aus der Lösung in konzentrierter Salzsäure durch Zusatz einer genügenden Menge Wasser die freie Base ausfällen kann.

0,1397 g Substanz gaben 22,3 ccm N bei 19° und 752 mm.
0,1097 g Substanz gaben 0,2343 g CO_2 und 0,0330 g H_2O.

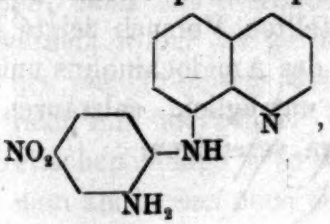
	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4N_4$: (Mol.-Gew. = 310)	Gefunden:
C	58,1	58,3 %
H	3,2	3,3 „
N	18,1	18,1 „.

Versetzt man die Lösung der Base in heißer konzentrierter Salzsäure mit Platinchlorid, so kristallisiert beim Erkalten das Platinsalz in kurzen, dicken, hellbräunlichgelben Nadeln aus, die sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung der Base zersetzen. Der Schmelzpunkt liegt über 280°. Über festem Ätzkali getrocknet, enthält es kein Kristallwasser.

0,2547 g Substanz gaben 0,0479 g Pt.

	Ber. für $(C_{15}H_{10}O_4N_4.HCl)_2PtCl_4$: (Mol.-Gew. = 1030)	Gefunden:
Pt	18,9	18,8 %.

o-Chinolyl-o-amido-p-nitrophenylamin,



wird durch Reduktion der vorher beschriebenen Dinitroverbindung mit Schwefelammonium erhalten. In eine Mischung gleicher Teile von konzentriertem Ammoniak und Alkohol wurde einen halben Tag lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. 300 ccm dieser Lösung wurden sodann mit 5 g der Dinitroverbindung mit kleiner Flamme am Rückflußkühler erwärmt. Nach einigen Stunden färbt sich die Flüssigkeit dunkler, die gelbroten Kristalle auf dem Boden des Kolbens verschwinden, während sich in der Flüssigkeit gelb gefärbte Flocken zeigen. Das Erwärmen muß so lange fortgesetzt werden, bis alle Kristalle verschwunden sind. Wenn hierzu die angegebene Menge der Reduktionsflüssigkeit nicht genügt, gießt man von dem unveränderten Nitrokörper ab und setzt das Erwärmen mit einer neuen Menge alkoholischem Schwefelammonium fort. Sobald die Nitroverbindung verschwunden ist, filtriert man ab und wäscht mit Wasser aus. Zur Reinigung erwärmt man das Rohprodukt mit der zwanzigfachen Menge verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad, wodurch sich die entstandene Amidoverbindung als salzsaures Salz löst, während unverändertes Dinitroprodukt zurückbleibt und abfiltriert werden kann. Neutralisiert man nach dem Erkalten das Filtrat nahezu mit Ammoniak, so scheidet sich die Amidonitroverbindung in braunen Flocken aus. Man filtriert diese ab und wäscht sie mit heißem Wasser gut aus. Durch Umkristallisieren aus Xylol, unter Zusatz von Tierkohle, erhält man sie in feinen braunen Nadeln, die bei 231° schmelzen. In Mineralsäuren sind sie viel leichter löslich als die Dinitroverbindung. Von organischen Lösungsmitteln wirken nur die höhersiedenden, wie Xylol, lösend.

0,1578 g Substanz gaben 28,3 ccm N bei 20° und 746 mm.
0,2043 g Substanz gaben 0,4799 g CO_2 und 0,0813 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2N_4$: (Mol.-Gew. = 280)	Gefunden:
C	64,3	64,1 %
H	4,3	4,5 „
N	20,0	20,2 „.

Aus einer konzentrierten warmen Lösung der Base in verdünnter Salzsäure kristallisiert beim Erkalten das salzsaure Salz in Form feiner Nadeln, die über festem Ätzkali getrocknet eine grünlichgelbe Färbung besitzen.

0,1478 g Substanz gaben 0,0659 g AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2N_4.HCl$:	Gefunden:
Cl	11,2	11,0 %.

Das Platinsalz erhält man am besten, wenn man die heiße Lösung der Base in verdünnter Salzsäure tropfenweise mit einer Platinchloridlösung versetzt, der man die gleiche Menge konzentrierter Salzsäure zugegeben hat. Es kristallisiert in braungelben, derben Kristallen, die aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert werden können. Schmelzp. 276°. Über festem Ätzkali getrocknet, enthält es kein Kristallwasser.

0,3179 g Substanz gaben 0,0629 g Pt.

	Ber. für $(C_{15}H_{12}O_2N_4.HCl)_2PtCl_4$: (Mol.-Gew. = 970)	Gefunden:
Pt	20,1	19,8 %.

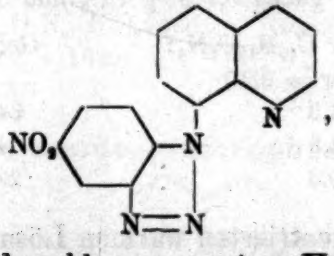
Durch zweistündiges Kochen von 1 g Base mit 2 g Essigsäureanhydrid und 26 g Eisessig wurde eine Acetylverbindung erhalten, die aus verdünntem Alkohol in feinen, hell gelblich gefärbten Nadeln kristallisiert; Schmelzpunkt 172°.

0,1568 g Substanz gaben 0,3632 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2N_4$: (Mol.-Gew. = 322)	Gefunden:
C	63,4	63,2 %
H	4,4	4,7 „.

Daß bei der Reduktion tatsächlich die o-ständige Nitrogruppe reduziert worden ist, ergibt sich aus der Fähigkeit des Reduktionsproduktes, ein Azimid zu bilden. Versetzt man die salzsaure Lösung der Amidonitroverbindung mit Natriumnitrit in geringem Überschuß, so fällt sofort und quantitativ das

o-Chinolyl-p-nitrophenylazimid,



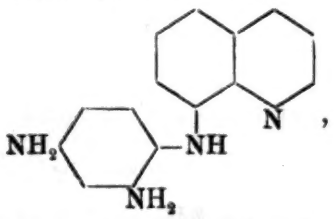
als ein weißer Niederschlag aus. Aus Xylol kristallisiert es in schwach gelb gefärbten, büschelig verwachsenen Nadeln, die bei 274° schmelzen. In den meisten anderen Lösungsmitteln

ist es unlöslich. Mit starken Säuren bildet es Salze, die jedoch leicht wieder gespalten werden; aus einer Lösung in heißer Salzsäure kristallisiert beim Erkalten nicht das salzsaure Salz, sondern die freie Base aus.

0,1928 g Substanz gaben 40,8 ccm N bei 22° und 754 mm.
0,1172 g Substanz gaben 0,2649 g CO_2 und 0,0352 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_9O_2N_5$: (Mol.-Gew. = 291)	Gefunden:
C	61,9	61,7 %
H	3,1	3,4 „
N	24,1	23,8 „.

o-Chinolyl-o-p-diamidophenylamin,



wird durch Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Man löst die Nitroverbindung in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure und gibt die salzsaure Lösung der erforderlichen Menge Zinnchlorür langsam dazu. Zum Schluß erwärmt man noch einige Zeit, um die Reduktion zu vollenden. Da das beim Erkalten sich abscheidende Zinndoppelsalz nur schwer zersetzt wird, gießt man die noch heiße Lösung langsam in gut gekühlte Natronlauge, wobei die Temperatur nicht über 25° steigen darf, da sonst leicht Verharzung eintritt. Das sich abscheidende Diamin wird abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält es so in gelbgrünen Büscheln von feinen Nadeln, die bei 129° schmelzen. Wie die Analyse zeigt, enthalten diese eine Molekel Wasser; eine direkte Wasserbestimmung war nicht ausführbar, da sich die Verbindung schon bei längerem Trocknen wenig über 100° vollständig zersetzt.

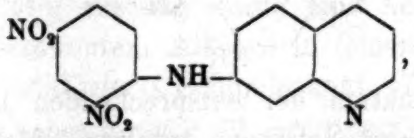
0,1420 g Substanz gaben 26,4 ccm N bei 20° und 751 mm.
0,0931 g Substanz gaben 0,2296 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4 + H_2O$: (Mol.-Gew. = 250)	Gefunden:
C	67,2	67,3 %
H	6,0	6,3 „
N	20,9	21,0 „.

Kondensation von m-Amidochinolin mit Dinitrochlorbenzol.

Während sich beim o-Amidochinolin immer nur die Hälfte mit Dinitrochlorbenzol umsetzt, geht beim m-Amidochinolin bei Zusatz von Natriumacetat die Vereinigung praktisch vollständig vor sich. m-Amidochinolin wird mit der anderthalbfachen Menge Dinitrochlorbenzol und der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die anfangs breiige Masse hart geworden ist. Das Reaktionsprodukt wird mehrere Male mit Wasser ausgezogen und der Rückstand aus heißem Xylol umkristallisiert. Beim Erkalten scheidet sich das

m-Chinolyl-o-p-dinitrophenylamin,

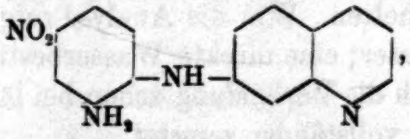


in braungelben, blumenkohlähnlichen Kristalldrusen ab, die bei 204° schmelzen.

0,2738 g Substanz gaben 42,2 ccm N bei 16° und 746 mm.
0,2147 g Substanz gaben 0,4590 g CO_2 und 0,0696 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4N_4$: (Mol.-Gew. = 310)	Gefunden:
C	58,1	58,3 %
H	3,2	3,6 „
N	18,1	17,7 „.

m-Chinolyl-o-amido-p-nitrophenylamin,



wird wie die entsprechende Orthoverbindung durch 2—3stündiges Kochen der Dinitroverbindung mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten. Es scheidet sich hierbei in dunkelroten Nädelchen ab, die in Alkohol und Aceton löslich sind, in den meisten anderen Lösungsmitteln sich dagegen nicht lösen. Durch wiederholtes Lösen in Schwefelsäure und Fällen der

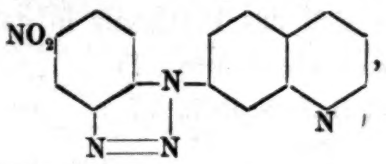
Lösung mit Ammoniak kann es gereinigt werden. Es schmilzt bei 215°.

0,0781 g Substanz gaben 0,1854 g CO_2 und 0,0306 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2N_4$: (Mol.-Gew. = 280)	Gefunden:
C	64,3	64,6 %
H	4,3	4,4 „ .

Daß auch hier die ortho-ständige Nitrogruppe reduziert worden ist, zeigt die Entstehung des

o-Chinolyl-p-nitrophenylazimids,



auf Zusatz von Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung der Amidoverbindung. Das Azimid fällt als ein weißer Niederschlag aus, der am besten aus konzentrierter Salzsäure umkristallisiert wird. Es löst sich auch in Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt bei 290°.

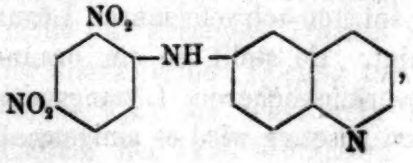
0,1101 g Substanz gaben 0,2508 g CO_2 und 0,0348 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_9O_2N_5$: (Mol.-Gew. = 291)	Gefunden:
C	61,9	62,1 %
H	3,1	3,5 „ .

Kondensation von p-Amidochinolin mit Dinitrochlorbenzol.

p-Amidochinolin kondensiert sich ebenso leicht wie die m-Verbindung mit Dinitrochlorbenzol, wenn man die alkoholische Lösung mit der anderthalbfachen Menge Dinitrochlorbenzol und der gleichen Menge wasserfreiem Natriumacetat am Rückflußkühler kocht. Das Reaktionsprodukt wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise das

p-Chinolyl-o-p-dinitrophenylamin,



in Form lebhaft roter Nadeln, die bei 217° schmelzen. Es ist leicht löslich in Eisessig, Aceton und Nitrobenzol; in kaltem Xylol löst es sich nur wenig, leicht dagegen beim Erhitzen. Mineralsäuren gegenüber verhält es sich ebenso wie die Orthoverbindung.

0,1589 g Substanz gaben 25,8 ccm N bei 19° und 746 mm.

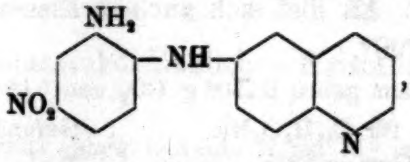
	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4N_4$: (Mol.-Gew. = 310)	Gefunden:
N	18,1	18,2 %.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der Base scheidet sich das Platinsalz in gelben Blättchen ab.

0,2660 g Substanz gaben 0,0498 g Pt.

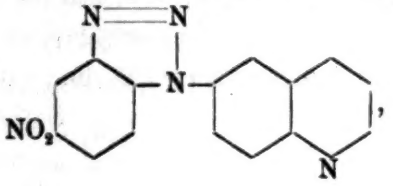
	Ber. für $(C_{15}H_{15}O_4N_4.HCl)_2PtCl_4$: (Mol.-Gew. = 1030)	Gefunden:
Pt	18,9	18,7 %.

p-Chinolyl-o-amido-p-nitrophenylamin,



erhält man durch halbstündiges Erwärmen der Dinitroverbindung mit alkoholischem Schwefelammonium. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich als ein rotes Pulver aus, das dem Ausgangsprodukt täuschend ähnlich sieht. Da auch der Schmelzpunkt 215° fast der gleiche ist, wie der der Dinitroverbindung, glaubten wir anfangs, daß überhaupt keine Reduktion, sondern nur eine einfache Lösung stattgefunden habe, zumal sich die neue Verbindung in verdünnter Salzsäure auch in der Wärme nur in sehr kleiner Menge löste. Daß aber doch eine Reduktion eingetreten war, wurde durch die Bildung eines Azimids mit salpetriger Säure bewiesen. Während das Nitramin, wie schon erwähnt, in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich ist, löst es sich leicht in verdünnter Schwefelsäure. Durch Fällen aus einer solchen schwefelsauren Lösung mit Ammoniak wurde es gereinigt. Es stellt so ein braunrotes Pulver dar, das in allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist; nur von Eisessig wird es einigermaßen aufgenommen.

p-Chinolyl-p-nitrophenylazimid,

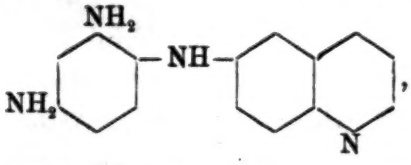


erhält man leicht, wenn man das Nitramin in verdünnter Salzsäure aufschwemmt und eine Nitritlösung hinzufügt. Nach kurzer Zeit ist das rote Pulver verschwunden und dafür schwimmen weiße Flocken des Azimids in der Flüssigkeit. Durch Umkristallisieren aus Xylol erhält man dieses in weißen Nadeln, die bei 274° schmelzen.

0,1625 g Substanz gaben 35,3 ccm N bei 20° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_9O_2N_5$: (Mol.-Gew. = 291)	Gefunden:
N	24,1	24,2 %.

p-Chinolyl-o-p-diamidophenylamin,



kann in gleicher Weise wie die entsprechende Orthoverbindung durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen werden. Die Ausbeute ist jedoch bei diesem Verfahren nicht besonders gut. Bessere Ergebnisse erhält man bei der Anwendung von Eisenpulver. Etwa die zehnfache Menge Eisenpulver wird mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und die Dinitroverbindung in kleinen Teilen eingetragen. Zur Einleitung der Reaktion fügt man einige Tropfen verdünnte Salzsäure hinzu und erwärmt dann zwei Stunden lang auf dem Dampfbad, wobei man das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Wenn die Reduktion vollendet ist, macht man mit Natriumkarbonat schwach alkalisch, dampft fast zur Trockne ein und zieht das gebildete Diamin mit Alkohol aus. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fällt es in silbergrauen Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 173° schmelzen. In Alkohol ist

die Verbindung leicht löslich, weniger in Äther. Mit Säuren bildet sie gelbgefärbte Salze.

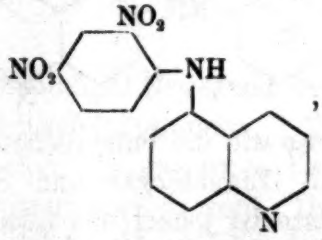
0,1864 g Substanz gaben 36,4 ccm N bei 17° und 753 mm.
0,1094 g Substanz gaben 0,2900 g CO_2 und 0,0533 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4$: (Mol.-Gew. = 232)	Gefunden:
C	72,0	72,3 %
H	5,6	5,6 „
N	22,4	22,4 „.

Kondensation von ana-Amidochinolin mit Dinitrochlorbenzol.

Zur Kondensation von ana-Amidochinolin mit Dinitrochlorbenzol genügt es nicht, die alkoholische Lösung beider Stoffe einfach zu kochen. Man muß diese vielmehr in einer Porzellanschale zusammenschmelzen oder besser noch in einem Einschmelzrohr unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol auf 120° erhitzen. Der Rohrinhalt wird zunächst mit warmem Wasser, dann mit warmem Alkohol behandelt. Hierbei hinterbleibt das

ana-Chinolyl-o-p-dinitrophenylamin,



als ein gelbes Pulver. Durch Umkristallisieren aus Xylol erhält man es in feinen, gelbroten Nadeln, die bei 211° schmelzen. Niedrigsiedende aliphatische Lösungsmittel nehmen es nicht auf, während es aus Xylol und Nitrobenzol gut umkristallisiert werden kann. In verdünnten Säuren ist es nicht löslich; mit konzentrierter bildet es Salze, die durch Wasser zersetzt werden.

0,1745 g Substanz gaben 28,25 ccm N bei 20° und 748 mm.
0,2173 g Substanz gaben 0,4643 g CO_2 und 0,0589 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4N_4$: (Mol.-Gew. = 310)	Gefunden:
C	58,1	58,3 %
H	3,2	3,0 „
N	18,1	18,2 „.

Löst man ana-Chinolyldinitrophenylamin in heißer, konzentrierter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz in rein gelb gefärbten Nadeln aus.

0,1738 g Substanz gaben 0,0707 g AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4N_4.HCl$: (Mol.-Gew. = 346,3)	Gefunden:
Cl	10,2	10,1 %.

Versetzt man die heiße Lösung in konzentrierter Salzsäure mit Platinchlorwasserstoffsäure, so erhält man dunkelgelbe Kristalle des Platinsalzes.

0,2745 g Substanz gaben 0,0515 g Pt.

	Ber. für $(C_{15}H_{10}O_4N_4.HCl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	18,9	18,8 %.

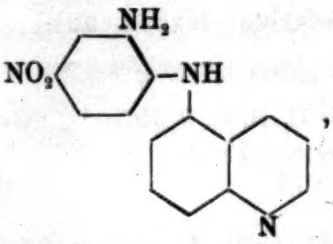
Während das o-Chinolyldinitrophenylamin nicht imstande ist, ein Jodmethylat zu bilden, kann man die entsprechende ana-Verbindung mit Leichtigkeit erhalten. Man erhitzt ana-Chinolyldinitrophenylamin mit einem geringen Überschuß an Jodmethyl mehrere Stunden lang im Einschmelzrohr auf 100°. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt mit wasserfreiem Äther ausgezogen und der hierin unlösliche Rückstand aus warmem Wasser umkristallisiert. Das Jodmethylat bildet gelbe Nadeln, die bei 150° dunkel werden und bei 164° schmelzen.

0,1836 g Substanz gaben 0,0954 g AgJ.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4N_4.CH_3J$: (Mol.-Gew. = 452)	Gefunden:
J	28,1	28,1 %.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Jodmethylates mit Alkali, so fällt sofort ein dunkelvioletter Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen eine kristallinische Beschaffenheit zeigt. Rührt man ihn mit Wasser an und gibt etwas Jodwasserstoffsäure zu, so verschwindet die violette Färbung und macht einer gelben Platz. Die Löslichkeitsverhältnisse und der Schmelzpunkt 164° zeigen, daß das ursprüngliche Jodmethylat wieder zurückgebildet ist. Aus diesem Grunde unterliegt es wohl kaum einem Zweifel, daß die violetten Kriställchen eine Ammoniumbase darstellen.

Ana-Chinolyl-o-amido-p-nitrophenylamin,



entsteht bei der Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindung mit alkoholischem Schwefelammonium. Es ist schwer löslich in Xylol, Nitrobenzol, Chloroform und Äther, etwas leichter in Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig. Zum Umkristallisieren eignet sich Xylol am besten. Man erhält es daraus in braunen Nadeln, die genau so aussehen wie die entsprechende Orthoverbindung und auch fast den gleichen Schmelzpunkt 232° besitzen.

0,1824 g Substanz gaben 33,6 ccm N bei 24° und 742 mm.
0,1788 g Substanz gaben 0,4209 g CO_2 und 0,0719 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2N_4$: (Mol.-Gew. = 280)	Gefunden:
C	64,3	64,2 %
H	4,3	4,5 „
N	20,0	20,2 „.

Mit verdünnter Salzsäure gibt die Verbindung ein schwer lösliches salzsaures Salz; Sulfat und Nitrat lösen sich dagegen sehr leicht in Wasser.

Versetzt man die Lösung der Base in konzentrierter Salzsäure mit Platinchlorwasserstoffsäure, so fällt das Platinsalz in bräunlichen Blättchen aus, die bei 276° schmelzen.

0,2413 g Substanz gaben 0,0479 g Pt.

	Ber. für $(C_{15}H_{12}O_2N_4.HCl)_2PtCl_4$: (Mol.-Gew. = 970)	Gefunden:
Pt	20,1	19,8 %.

Kocht man die Lösung der Base in Eisessig längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine Acetylverbindung, die beim Eingießen der Reaktionsmischung in viel Wasser zunächst als Öl ausfällt, das beim Stehen im Eisschrank allmählich erstarrt. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder

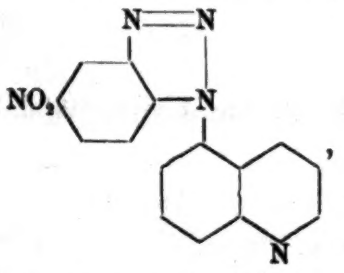
verdünntem Aceton erhält man die Verbindung in hellgelben Kriställchen, die bei 215° schmelzen.

0,1379 g Substanz gaben 0,3191 g CO_2 und 0,0508 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2N_4$: (Mol.-Gew. = 322)	Gefunden:
C	63,4	63,1 %
H	4,4	4,1 „

Übergießt man die Amidonitroverbindung mit verdünnter Salzsäure und gibt etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu, so bildet sich sofort das

ana-Chinolyl-p-nitrophenylazimid,

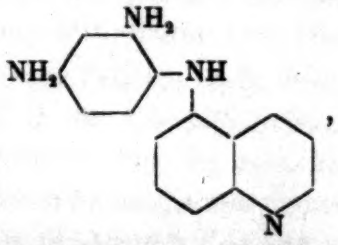


in Form eines weißen Niederschlags. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zufügt, erhält man es in feinen, seidenglänzenden, büschelig zusammengewachsenen Nadeln, die bei 227° schmelzen.

0,1411 g Substanz gaben 31,5 ccm N bei 25° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_9O_2N_5$: (Mol.-Gew. = 291)	Gefunden:
N	24,1	24,2 %.

ana-Chinolyl-o-p-diamidophenylamin,



wird aus dem ana-Chinolyldinitrophenylamin durch Reduktion mit Eisenpulver in gleicher Weise wie die entsprechende Paraverbindung erhalten. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert

es mit einer Molekel Kristallwasser in feinen, gelbgrünen Nädelchen vom Schmelzpunkt 191°. Mit Säuren bildet es gelbgefärbte Salze.

0,3252 g Substanz gaben 0,0222 g H_2O bei 110°.
0,0760 g Substanz gaben 14,4 ccm N bei 22° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4 + H_2O$: (Mol.-Gew. = 250)	Gefunden:
N	20,9	21,2 %
H_2O	6,7	6,8 „ .

0,2595 g Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,6850 g CO_2 und 0,1430 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4$: (Mol.-Gew. = 232)	Gefunden:
C	72,0	72,0 %
H	5,6	6,1 „ .

Freiburg i. Br., Chem. Universitätslaboratorium (Abt. d. phil. Fak.).

Die verbesserte Methode zur Bestimmung der Acidität von Böden von Dr. H. Süchting;

kritisch beleuchtet von

A. J. van Schermbeek.

Aus dem Forstinstitut der Ryks H. L. T. u. B. School (Hochschule für Bodenkultur in Wageningen, Niederlande.)

Im Hefte 4 der Zeitschr. f. angew. Chemie 1908, S. 151 ff., entwickelt Dr. H. Süchting eine von ihm selbst als exakt bezeichnete Methode zur Bestimmung der Bodenacidität.

Weil das Studium der Methode mir den Eindruck gab, daß dieselbe die großen Fehlerquellen der Tackeschen Methode fortbestehen läßt, aber technisch exakt ausgeführt zu sein scheint, halte ich es für meine Pflicht, meine Bedenken gegen diese sogenannte Verbesserung der Methode Tackes unmittelbar auszusprechen, um dem vorzubeugen, daß auch diese Methode sich wieder ein unverdientes Bürgerrecht erwerbe. — Umso mehr fühle ich mich dazu veranlaßt, als der Autor dieser Verbesserung uns selbst mitteilt, daß sie im Auftrag des Herrn Prof. Dr. Br. Tacke unter dessen weitgehendster Unterstützung mit Rat und Tat zustande kam. — Da diese Verbesserung als Mitteilung aus dem Laboratorium der Moorversuchsstation erscheint, sind wir Leser berechtigt anzunehmen, daß auch Prof. Tacke der Meinung ist, daß seine Methode von seinem Mitarbeiter wesentlich verbessert ist.

Daraus darf ich also folgern, daß Prof. Tacke seine Methode, niedergelegt in der Chemikerzeitung Bd. 21 S. 174 (1897), als verbesserungsbedürftig anerkannt hat, sonst wäre der Auftrag zur Ausarbeitung einer verbesserten Methode nicht erteilt worden. Die Methode Tackes, auch bereits von Dr. J. König in seinem umfassenden Werke: „Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe", III. Aufl., 1906, aufgenommen, darf ich als bekannt voraussetzen; daher beschränke

ich mich auf das, was sie charakterisiert, und was genügt, um sich ein Urteil über sie zu bilden.

10—30 g eines Moorbodens, 30—50 g eines mineralreicheren Bodens in frischem Zustande werden mit 150 ccm luftfreiem Wasser zerrührt. Danach strömt mindestens während einer Stunde ein Wasserstoffstrom durch. Ohne Luftzufuhr wird Calciumcarbonat eingeschlämmt und während mindestens drei Stunden wird der Wasserstoffstrom fortgesetzt, um die von freien Säuren im Boden ausgeschiedene Kohlensäure an Natronlauge in einer Vorlage zu binden. Durch Titrierung der Lauge wird die Alkalinität der Lauge festgestellt, und so indirekt das Quantum der ausgetriebenen Kohlensäure festgestellt, welches durch die freien Bodensäuren aus dem Calciumcarbonat ausgetrieben wurde. Über das technische Detail dieser Methode dürfen wir wohl hinweggehen, indem die Verbesserungsbedürftigkeit vom Autor selbst anerkannt worden ist.

Kennzeichnend ist für diese Methode:

1. daß sie die Möglichkeit der Anwesenheit von Kohlensäure in dem Bodenmaterial entschieden verneint. Es wird ja vor der Bestimmung erst während einer Stunde Wasserstoff durchgeleitet, nachdem dem Boden das Fünf- bis Fünfzehnfache seines Gewichtes Wasser zugesetzt worden ist. Die im Boden auftretenden Lösungen werden dadurch stark verdünnt.

2. Tacke sucht also nur ein Kohlensäureäquivalent für Bodensäuren, mit Ausschluß der Kohlensäure.

3. Es wird vorausgesetzt, daß die Verdünnung der Lösung organischer Substanzen im Boden ohne Einfluß auf die weitere Vergärung der organischen Substanz im Boden bleibt.

4. Die Methode geht von dem Grundsatze aus, daß weder Wasserbeimischung noch Zusatz von Calciumcarbonat in dem dünnen Bodenbrei Veranlassung geben kann zur weiteren Abspaltung von Säuren aus dem organischen Material im Boden — selbst in einem Zeitraum von 1 + 3 = 4 Stunden nicht.

Durch diese Kennzeichnung wird klar, daß die Methode Tacke auf ebenso vielen biologisch unrichtigen Grund-

lagen beruht, als hier Kennzeichen derselben angegeben wurden, wie aus dem nachfolgenden unmittelbar hervorgeht.

Zu 1. Es ist wohl anzunehmen, daß der Kohlensäuregehalt im Moorboden geringer ist, als in Böden hoher Gärungstätigkeit, weshalb man auch berechtigt ist, die Kohlensäureentwicklung in einem Boden als einen Faktor zur Beurteilung seiner Tätigkeit aufzufassen (E. Wollny und andere Forscher). Ich würde denn auch die Vernachlässigung der Kohlensäure in dem Moorboden nicht als einen erheblichen Fehler bezeichnen, wenn nicht gerade der Bearbeiter der verbesserten Methode einzig und allein die Kohlensäure als Indikator der Gärungstätigkeit während der Bestimmung berücksichtigte, nämlich, wo er die Methode Tackes prüft.

Zu 2. Indem Tacke durch die Vorbereitung der Probe, bevor er Calciumcarbonat zusetzt, die freie Kohlensäure auch aus der Bodenprobe größtenteils austreibt und nur die absorbierte Kohlensäure teilweise in demselben zurückläßt, liefert er den Beweis, daß er nur beabsichtigte, sich ein Urteil zu bilden über andere freie Säuren, welche im Boden anwesend sind. Die Acidität dieser Säuren drückt Tacke in Kohlensäure aus.

Zu 3. Die nachteilige Wirkung der sauren Böden ist doch wohl hauptsächlich darin zu suchen, daß die große Verschiedenheit von Gärungen, welche darin auftreten, bedeutend eingeschränkt wird, so daß die Säuregärung mit ihren Produkten den chemischen Charakter des Bodens beherrscht.

Die Vergärung der stickstoffhaltigen organischen Stoffe ist eine sehr eingeschränkte, weshalb die Umgestaltung der Gärungssäuren (hauptsächlich Fettsäuren) nur in geringem Maße stattfindet. — Wir dürfen daraus folgern, daß in dem Moorboden das gebundene Wasser einen solchen Säuregrad annimmt, daß das Maximum, wobei noch weitere Vergärung stattfinden kann, nahezu erreicht sein wird. In diesem Medium muß sich also auch der Prozeß der Säuregärung verzögern.

Zur Untersuchung wird nun das kleine Quantum des Moorbodens in fein zerteiltem Zustande mit einem bedeutenden Multiplum seines Gewichtes Wasser gemischt und durch einen Wasserstoffstrom in Bewegung gehalten.

Das adsorptiv gebundene Wasser (eine konzentrierte Lösung löslicher Gärungsprodukte) wird also während dieser Vorbereitungsstunde stark verdünnt, und dadurch werden die Bedingungen zu einer starken Belebung der Gärung erzielt, noch bevor das Calciumcarbonat hinzugesetzt wird.

Zu 4. Dieser biologische Hauptfehler wird nun noch bedeutend vergrößert durch den Zusatz von Calciumcarbonat. Durch diesen Zusatz wird das Quantum freier Säuren, das bedeutendste Hemmnis für eine hochtätige Gärung, auf ein Minimum gehalten.

Hier ist nun speziell darauf hinzuweisen, daß die Prozesse im Kolben verlaufen müssen unter Ausschluß der atmosphärischen Luft. Die günstige Einwirkung des Calciumcarbonats auf weitere Vergärung der entstandenen organischen Caliumsalze zu Carbonat ist daher eine äußerst schwache. — Im Moorboden konnten doch die bezüglichen Bakterien nicht oder nur äußerst schwach funktionieren, in Ermangelung eines Carbonats, oder einer basischen Substanz, welche einer übermäßig sauren Reaktion im Boden vorbeugen würde. — Wir finden doch sowohl im Hochmoor als im Niederungsmoor Calciumsalze, welche in der Asche als Carbonat enthalten sind, die aber im frischen Boden nicht als solches auftreten.

Ein Luftstrom kann hier diese Bakterien nicht einführen, es ist also unausbleiblich, daß die Kohlensäure in dem Prozeß, so wie er hier eingeleitet worden ist, auf ein Minimum beschränkt bleibt. Daraus geht hervor, daß die Kohlensäure der ungeeignetste Maßstab ist zur Messung der Gärungsaktivität, welche während des Untersuchungszeitraums sich geltend macht.

Alles hier Gesagte ist die logische Folgerung so vielseitig festgestellter Tatsachen aus dem Gebiete der Gärungsbiologie, daß jede Arbeit zur Bestätigung dieser bereits längst feststehenden Wahrheiten als Zeitvergeudung aufgefaßt werden konnte.

Wie stark inzwischen die Vergärung während der Operation selbst sein kann, geht hervor aus der Untersuchung van Daalens, im hiesigen chemischen Laboratorium unter Leitung des Herrn Aberson ausgeführt und mitgeteilt im „Scheikundig weekblad“ 1906, Nr. 40.

Es wurde ein Schlammboden (Derrie) aus der Provinz „Zeeland“ untersucht.

Zwei Proben wurden gleichzeitig angesetzt; die Titrierung fand hier, der größeren Genauigkeit wegen, mit $^1/_{10}$n-$Ba(OH)_2$ statt. — Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

	Muster A		Muster B	
nach	$2^1/_2$ Stunden	0,4 ccm	—	
weitere	$1^1/_2$ „	2,8 ccm	—	
„	$2^1/_2$ „	1,3 ccm	nach $6^1/_2$ Stunden	4,6 ccm
Sa.:	$6^1/_2$ Stunden	4,5 ccm		

Also somit gut übereinstimmende Ergebnisse, welche uns beweisen, wie stark die Gesamtsäuresumme mit der Dauer der Vergärung zunehmen kann.

Ein zweiter Versuch wurde mit einem Niederungsmoorboden angesetzt und während 15 Tage fortgesetzt, — immer aber wurden noch Säuren aus dem Bodenmaterial entwickelt.

Dadurch ist der Beweis erbracht, daß beim Verfahren Tackes Aciditäten sich ergeben, welche die Wirklichkeit weit übersteigen.

Auch die Untersuchung von Herrn P. Melchior, unter Leitung des Chemikers Herrn Dr. Coops hierselbst auf meine Veranlassung ausgeführt, beweist die Unmöglichkeit der Tackeschen Ergebnisse in ganz anderer Weise.

Diese Arbeit, mitgeteilt im „Chemisch Weekblad“ 1907 Nr. 20, wurde genau nach dem Tackeschen Verfahren ausgeführt mit einem noch jungen Trockentorf eines Kiefernbestandes. — Hierbei wurde aber gleichzeitig das Quantum verdunstbaren Wassers (über konzentrierter Schwefelsäure im luftverdünnten Raum) festgestellt.

Die Bodenprobe hatten Herr Melchior und ich am 19. Februar 1907 gemeinschaftlich genommen — und uns dabei überzeugt, daß der Trockentorf (auch wohl Rohhumus genannt) allenthalben mit zarten Wurzeln der Heidelbeere, von Festucaarten und von anderen Pflanzen durchwachsen war. Es konnte hier also keine Acidität obwalten, welche das Pflanzenleben dauernd gefährdete. Die Jahreszeit verbürgte uns, daß wir im Torfe nicht den höchsten Grad der Säurekonzentration vorfanden, welcher sich während der Vegetationsperiode einstellen

kann. — Doch wurde hier nach drei Stunden der Einwirkung eine Acidität gefunden, welche, ausgedrückt in HCl und auf das verdunstbare Wasser bezogen, einer 2,17prozent. Salzsäurelösung entsprechen würde. Nun frage ich jeden Biologen, ob sich eine solche Verschiedenheit von Pflanzenwürzelchen in einem von organischen Säuren in dieser Weise versäuerten Boden jahrein jahraus behaupten kann (vgl. G. Stiehr: „Über das Verhalten der Wurzelhärchen gegen Lösungen", Kiel 1903 oder Walter Maxwell: „Die relative Empfindlichkeit von Pflanzen gegenüber dem Säuregehalt des Bodens", Landw. Vers.-Stat. 50, S. 325).

Bei solchen Ergebnissen, wie sie hier erzielt wurden und wie ich selbst sie noch in viel stärkerem Maße erhielt, muß man staunen, daß bei der Anwendung der Tackeschen Methode die Herren Agrikulturchemiker die erzielten Resultate niemals auf das Lösungswasser im Boden bezogen haben.

Es mögen diese Zahlen genügen, um die Methode Tackes auch zahlenmäßig zu charakterisieren in Übereinstimmung mit meinen obigen Darlegungen.

Die Umgestaltung der Methode durch Dr. Süchting soll bezwecken, die der Methode anhaftenden Fehler aufzuheben. Dieser Forscher glaubt uns nachzuweisen, daß die Gärung während der Operation Tackes doch eigentlich nur eine unbedeutende sei, denn er kann nur einen Kohlensäureüberschuß über den Gehalt im Calciumcarbonat nachweisen von 0,08% bis 0,12% mehr als bei seiner exakten Methode. Aus biologischen Gründen wies ich schon nach, daß die Kohlensäureabspaltung im Tackeschen Verfahren nur ein unbedeutender Teil der gesamten Säureerzeugung sein kann.

Dr. Süchting macht bei seiner Nachprüfung den Fehler, daß er Tackes Methode nur an der Kohlensäure prüft. — Andere Säuren konnte er natürlich bei seiner Prüfung nicht feststellen.

Süchtings Verfahren unterscheidet sich vom Tackeschen in dreierlei Hinsicht:

1. unterläßt er das vorbereitende Durchspülen, indem er das Calciumcarbonat unmittelbar hinzusetzt;

2. schränkt er den Zeitraum des Einwirkens von 4 Stunden auf 2 Stunden ein;

3. bestimmt er den Kohlensäurerest, welcher im Calciumcarbonat unzersetzt zurückbleibt, nachdem die Bodensäuren (außer Kohlensäure) auf das Carbonat eingewirkt haben.

Diese Umgestaltung der Tackeschen Methode führt uns zur Erkenntnis, daß Süchting wie auch Tacke die Kohlensäure im Boden vernachlässigt, daß er der Bildung von neuen Säuren im Boden in keiner Weise vorbeugt, ebensowenig wie Tacke, daß er ebensowenig wie Tacke das Säurequantum im gewachsenen Boden bestimmt, sondern dasjenige, welches sich im Gemenge von feinzerteiltem Boden und Calciumcarbonat, bei reichlichem Wasservorrat, unter stetigem Umrühren angehäuft hat.

Dagegen sind als Vorzüge zu bezeichnen, daß er die Zeit der Einwirkung auf die Hälfte reduziert und daß er die technische Ausführung erleichtert, indem er den Kohlensäurerest im unzersetzten Calciumcarbonat bestimmt.

Schlußfolgerung.

Durch diese Umgestaltung der Methode muß Süchting für dieselben Bodenproben bedeutend niedrigere Gesamtaciditätszahlen erhalten als Tacke, die aber die Wirklichkeit doch noch so weit übersteigen, daß auch seine Arbeitsweise zu physiologischen Unmöglichkeiten führt. Es ist darum zu bedauern, daß dieser Forscher nicht gleichzeitig zwei Bestimmungen, eine nach Tacke und eine nach seiner Arbeitsweise, zu unserer Kenntnis bringt. Wir hätten dann zugleich den Grad der Verbesserung beurteilen können. — Es erübrigt nun weiter nichts, als die Ergebnisse seiner Bestimmung auf das Bodenwasser zu beziehen, um die Überzeugung zu gewinnen, daß dasselbe noch immer eine Lösungsstärke aufweist, bei der sich keine einzige zarte Wurzel einer organenreichen Pflanze dauernd in dem moorigen Sande dieser Beschaffenheit würde behaupten können.

Zum Beweis verwende ich die ersten Zahlen der Untersuchung von 50 g des frischen Bodens.

Ausgetriebene CO_2 = 0,0496 g, übereinstimmend mit 0,112% der Trockensubstanz.

Die Trockensubstanz wiegt also 44,3 g, Gewichtsverlust beim Trocknen 5,7 g. Nun wissen wir, daß der Gewichtsverlust beim Trocknen eines Bodens das verdunstbare Wasser eines Bodens übertrifft. — 5,7 g ist also das Maximum Wasser, welches die Säuren lösen kann.

0,0496 g CO_2 in 5,7 g Wasser entspricht einer CO_3H_2-Lösung von 1,226%, übereinstimmend mit einer HCl-Lösung von 1,444%.

Bedenken wir nun, daß freie organische Säuren in Lösungsstärken von mehr als 0,2‰—0,4‰ sofort tötend auf die Pflanzenzelle wirken, dann kann man sich denken, welchen Gefahren die Wurzeln ausgesetzt sein würden, wenn sie in einem Medium mit Lösungsstärken des 50—60fachen Maximums leben müßten.

Nach meinem Ermessen hat Dr. Süchting auch durch seine Umgestaltung der Tackeschen Methode die Zahl der Belege um einen erhöht für den Satz: In einem organischen Lebensmedium können die momentanen Zustände nur festgestellt werden, nachdem man vorher das Medium gärungssteril gemacht hat.

Jede Methode für die Aciditätsbestimmung des Bodens, welche diesen Satz vernachlässigt, muß zu Fehlschlüssen führen.

Nach diesen Erörterungen brauche ich wohl kaum mehr darauf hinzuweisen, daß es mir ganz unverständlich geblieben ist, welche sterilisierende Wirkung die 20prozent. Salzsäure ausüben soll im Süchtingschen Verfahren, wo sie erst in den Prozeß eingeführt wird, nachdem die Bodensäuren und die, welche sich durch weitere Zersetzung bildeten, ihre Wirkung auf den Indikator ausgeübt haben.

Als Forstmann muß man sich wohl ungemein interessieren für alle die sogen. „Humussäuren“ betreffenden Fragen. Die unrichtige Erkenntnis dieser Absorptionskomplexe neben freien Säurelösungen haben schon so viel wissenschaftliches Unheil angerichtet, daß ich mit jedem Tage mehr Genugtuung darüber empfinde, in meinen „Bodenkundlichen Grundgedanken“ (Selbst-

verlag 1904) von diesen Substanzen gesagt zu haben, sie seien „als ein wissenschaftlicher Lapsus“ anzusehen.

Die „Studien über Humussäuren“ von den Herren Dr. Albert und Malkomesius, in Bd. 70 (neue Folge) des Journals für praktische Chemie mitgeteilt, konnten nur diese Meinung bestätigen, wie ich dargelegt habe in Bd. 75 (neue Folge) desselben Journals in meinem Aufsatze: „Über Humussäuren“.

Auch die Tackesche Methode, wie auch die Süchtingsche Umgestaltung dieser Methode kümmern sich nicht um das Wesen dieser Säuren.

Da darf der Praktiker wohl begründete Zweifel hegen, wenn uns die Forschung die Wege angeben will, Stoffe quantitativ festzustellen, deren Eigenschaften sie nicht einmal ergründet hat.

Möge die Praxis sich stets mehr darauf legen, kritisch nur das in sich aufzunehmen, was uns die Forschung als exakte Methoden darbietet, dann werden sie sich gegenseitig fortbilden.

Wageningen (Niederlande), 13. Februar 1908.

Kondensation von Gallocyaninfarbstoffen mit Amidoverbindungen;

von

Eug. Grandmougin und **Ernst Bodmer.**[1])

Unter gleichem Titel machten wir vor einiger Zeit eine vorläufige Mitteilung[2]) über Kondensationsprodukte aus Prune pur und Correïn mit diversen Amidoverbindungen.

Da nun die betreffenden Versuche zu einem gewissen Abschluß gelangt sind, möchten wir über das bis jetzt vorliegende Material kurz referieren.

Wir hatten bereits damals erwähnt, daß die Kondensation von Amidoverbindungen mit Prune pur z. B. nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{14}N_2O_5 + RNH_2 = C_{16}H_{13}N_2O_5{-}N\begin{matrix}H\\R\end{matrix} + H_2$$

erfolgt, wobei allerdings der Wasserstoff nicht entweicht, sondern einen Teil des Ausgangsmaterials zum Leukoprodukt reduziert, das nicht mehr kondensationsfähig ist. Bei Luftabschluß wurden daher höchstens 50 % des Kondensationsproduktes erhalten, die Ausbeute dagegen wesentlich erhöht, wenn durch Luftdurchblasen oder Zusatz geeigneter Oxydationsmittel z. B. der Leukokörper wieder zum Farbstoff oxydiert und dadurch wieder kondensationsfähig gemacht wird.

Der Fall, daß der Leukokörper des Kondensationsproduktes sich bildet, wurde nie beobachtet, während er bei Kondensationsvorgängen mit Phenolen die Regel zu sein scheint.[3])

---

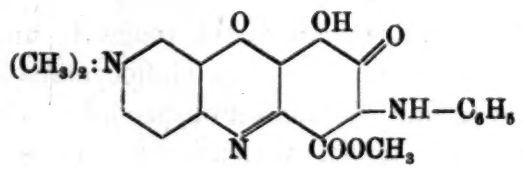
[1]) Auszug aus der Dissertation des Herrn Bodmer: Über die Einwirkung von Amidoverbindungen auf Gallocyaninfarbstoffe. Zürich 1908.

[2]) Dies. Journ. [2] 75, 199 (1907).

[3]) Möhlau u. Klimmer, Z. f. Farben- u. Textilchemie I, 65 (1902).

Bei weiterem Studium der Reaktion zeigte es sich bald, daß es sich um eine allgemeine Reaktion handelt, und daß es vor allem wichtig sei, die Konstitution der Muttersubstanz der Gruppe des Pruneanilides zu ermitteln.

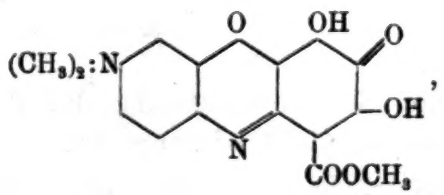
Wie nun an anderer Stelle gezeigt worden ist[1]), kommt dem Pruneanilid mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel:



zu.

Es ist das Pruneanilid ein Substitutionsprodukt und nicht, wie die früheren Autoren annahmen, ein Additionsprodukt.

Weiter konnte gezeigt werden, daß Pruneanilid hydrolytisch leicht spaltbar ist und hierbei in ein Oxyprune übergeht:



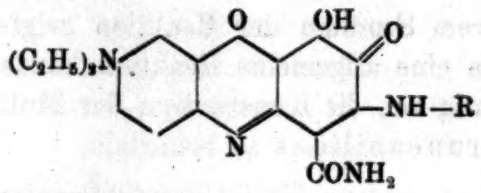
das auch bei der Spaltung sämtlicher Kondensationsprodukte, mit Ausnahme derer, die aus Amidosulfonsäuren hergestellt sind, entsteht, womit auch die oben ausgesprochene Zusammengehörigkeit erwiesen ist.

Welche Konstitution die aus Amidosulfonsäuren hergestellten Produkte besitzen, konnte bis jetzt mit Sicherheit nicht ermittelt werden.

Obgleich der Konstitutionsbeweis für das Correïnanilid nicht gemacht wurde, so ist doch bei der großen Ähnlichkeit der Derivate ein analoger Schluß gestattet, und kann den Produkten die Formel:

---

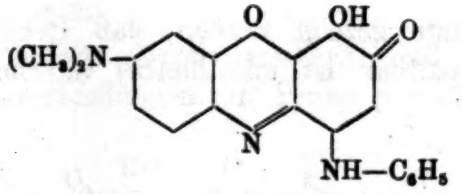
[1]) Ber. 41, 604 (1908).



zuerteilt werden.

Wir hatten ursprünglich beabsichtigt, das Gallocyanin selbst in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen. Wenn auch Anilin auf Gallocyanin leicht reagiert, und unter Verdrängung der COOH-Gruppe zum Gallocyaninanilid führt, so zeigte sich aber, daß Kondensationsprodukte viel schwieriger entstehen, und wir haben vorläufig die Versuche in dieser Hinsicht eingestellt.

Dem Gallocyaninanilid wird fast allgemein die Formel:



zugeschrieben unter der Voraussetzung, daß der Anilinrest an Stelle der verdrängten COOH-Gruppe tritt.

Es wäre zwar nicht undenkbar, daß der Anilinrest wie beim Prune in meta zum Bindestickstoff eintritt, doch sprechen dagegen die schwerere Verseifbarkeit des Gallocyananilides und die Schwierigkeit, Kondensationsprodukte herzustellen.

I. Salze von Prune und Correïn.

A. Prune.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente das technische Prune pur (Sandoz), das nahezu reines salzsaures Salz darstellt.

Durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser erhält man das Prunechlorhydrat in grün glänzenden Nadeln, die über Kalk getrocknet, folgende Werte ergaben:

I. 0,1550 g Substanz gaben 0,0621 g AgCl.
II. 0,1415 g Substanz gaben 0,0565 g AgCl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{16}H_{14}N_2O_5HCl$:	I.	II.
Cl = 10,10	9,91	9,87 %.

Das Chlorhydrat löst sich in Wasser mit roter Farbe; bei starkem Verdünnen schlägt die Farbe nach Blauviolett um.

Das Bromhydrat und das Jodhydrat können durch Lösen der Base in den betreffenden Säuren ebenfalls erhalten werden. Sie sind aber leicht dissoziierbar, und verlieren bereits beim Trocknen einen Teil der gebundenen Säure. In ihren Eigenschaften schließen sie sich dem Chlorhydrat an.

Prunesulfat kristallisiert in prächtigen, glänzenden, olivfarbigen Blättchen aus. Der Analyse nach liegt ein saures Sulfat vor.

0,3268 g Substanz gaben 0,1884 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_5.H_2SO_4$:	Gefunden:
S = 7,77	7,92 %.

Prunepikrat erhält man durch Fällen einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit Pikrinsäure, wobei es sich in grünen Blättchen abscheidet.

Das Produkt wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

0,2247 g Substanz gaben 26,5 ccm N bei 17° und 712 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_5.C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
N = 12,89	12,71 %.

B. Correïn.

Wir gingen vom technischen Cölestinblau B (Fr. Bayer & Co.) aus.

Durch Lösen in Wasser und Zusatz von Soda und Kochsalz wird die Base abgeschieden, die man event. noch aus Eisessig umkristallisieren kann. Bei der Analyse ergaben sich folgende Werte.

0,1342 g Substanz gaben 15,7 ccm N bei 20° und 733 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3O_4$:	Gefunden:
N = 12,84	12,78 %.

Der Körper ist sehr schwer verbrennlich, und so erklären sich die von früheren Beobachtern zu niedrig gefundenen Analysenwerte.[1])

Es muß ihm daher die normale Konstitution zugeschrieben werden.

Correïnbromhydrat wurde durch Lösen der Base in der betreffenden Säure erhalten, doch dissoziiert es bereits erheblich beim Trocknen im Exsikkator über Kalk, so daß von einer Analyse Abstand genommen werden mußte.

Die Lösung des Salzes in Wasser ist rein blau, beim Verdünnen wird sie mehr violett.

Das Correïnpikrat wurde erhalten durch Fällen der Lösung des salzsauren Salzes mit Pikrinsäure. Es fällt in grünglänzenden Kristallen aus, die mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet wurden.

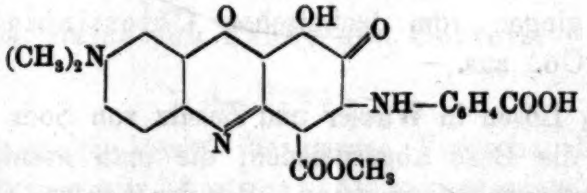
0,1227 g Substanz gaben 16,9 ccm N bei 18° und 725 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3O_4.C_6H_3N_3O_7$:	Gefunden:
N = 15,11	15,04 %.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem wenig mit blaugrüner Farbe, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther.

II. Kondensationsprodukte aus Prune pur und Correïn mit aromatischen Amidocarbonsäuren.

Prune + m-Amidobenzoesäure,



Das Produkt ist bereits in unserer früheren Mitteilung erwähnt worden.

---

[1]) Gnehm u. Bauer, dies. Journ. [2] 72, 249 (1904).

Das sehr schön in grünen Nadeln kristallisierende Produkt ergab bei der vollständigen Analyse folgende Resultate.

I. 0,1678 g Substanz gaben 0,3786 g CO_2 und 0,0693 g H_2O.
II. 0,1440 g Substanz gaben 0,3248 g CO_2 und 0,0596 g H_2O.
III. 0,1229 g Substanz gaben 10,6 ccm N bei 14,5° und 725,5 mm Druck.
IV. 0,2082 g Substanz gaben 0,1063 g AgJ
V. 0,2208 g Substanz gaben 0,1100 g AgJ
VI. 0,2036 g Substanz gaben 0,1023 g AgJ
} Methoxylbestimmung nach Zeisel.

Berechnet für $C_{23}H_{19}N_3O_7$ (Mol.-Gew. 449):

		C	H	N	OCH_3
		61,47	4,23	9,58	6,90 %
Gefunden:	I.	61,71	4,65	—	6,90 „
	II.	61,52	4,64	—	— „
	III.	—	—	9,59	— „
	IV.	—	—	—	6,74 „
	V.	—	—	—	6,58 „
	VI.	—	—	—	6,63 „.

Der Farbstoff ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, löslich in Eisessig mit blauer Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe, die beim Verdünnen dieser Lösung nach Rotbraun umschlägt. In Ammoniak erhält man eine rotviolette Lösung.

Prune + p-Amidobenzoesäure.

Man erhitzt 14 g Prune pur (techn.), 6 g p-Amidobenzoesäure, 6 g Natriumcetat und 40 g Eisessig ca. 2 Stunden lang auf 100°—120° und verfolgt die Schmelze durch zeitweise Probenahme und Schwefelsäurereaktion. Das direkt kristallinisch erhaltene Kondensationsprodukt wird nochmals aus verdünntem Eisessig umkristallisiert, wobei man es in Kristallnadeln mit bronzefarbigem Flächenschimmer erhält.

Zur Analyse wurde die Methoxylbestimmung durchgeführt.

0,2703 g Substanz gaben 0,1398 g AgJ.

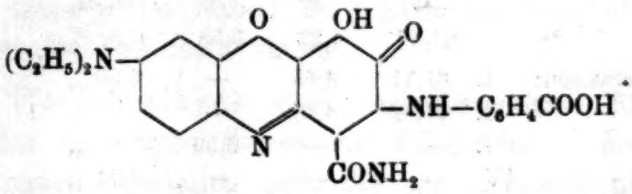
	Berechnet für $C_{23}H_{19}N_3O_7$:	Gefunden:
OCH_3	6,90	6,83 %.

Das nach dem D.R.P. 178841 (Durand, Huguenin & Co.) in wäßriger Lösung gewonnene Kondensationsprodukt ist mit

dem eben beschriebenen identisch, was ein vergleichender Versuch zeigte. Quantitativ ist sogar die Ausbeute nach diesem Verfahren besser wie durch Kondensation in essigsaurer Lösung, weil die Oxydation des gebildeten Leukoprune in der schwach alkalischen Flüssigkeit bedeutend leichter vor sich geht.

In seinen Eigenschaften entspricht das Produkt dem aus m-Amidobenzoesäure erhaltenen vollkommen.

Correïn + m-Amidobenzoesäure,



Man erhitzt wie oben: 7 g Correïnbase, 3 g m-Amidobenzoesäure, 3 g Natriumacetat und 40 g Eisessig auf 100° bis 120°. Das schön kristallisierte Kondensationsprodukt wird in heißem Eisessig gelöst und durch Versetzen der blauen Lösung mit dem gleichen Volumen heißen Alkohols in grünen Kristallnadeln erhalten.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,1508 g Substanz gaben 16,6 ccm N bei 17° und 719 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{22}N_4O_6$:	Gefunden:
N = 12,12	11,98 %.

Die Lösung in konzentrierter H_2SO_4 ist rot, beim Verdünnen mit Wasser schlägt die Farbe nach Rotbraun um. Die alkalische Lösung ist blauviolett.

Correïn + p-Amidobenzoesäure.

Das Kondensationsprodukt wurde genau wie das m-Derivat dargestellt. Aus Eisessig und Alkohol kristallisiert, bildet es lange grüne Nadeln.

0,1138 g Substanz gaben 12,4 ccm N bei 17° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{22}N_4O_6$:	Gefunden:
N = 12,12	11,97 %.

Es zeigt dieselben Reaktionen wie das m-Derivat.

Correïn + Anthranilsäure.

Die Kondensation wurde unter Benutzung des D.R.P. 182783 durchgeführt.

7 g Correïnchlorhydrat, 6 g Anthranilsäure und 30 g Wasser werden zunächst unter Umrühren im Schwefelsäurebade auf 100°—110° erhitzt, dann in einer Schale mit 50 g Wasser und 5 g konzentrierter HCl auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, wobei man 50° nicht überschreiten soll. Das gebildete Kondensationsprodukt wird mit heißem Wasser ausgewaschen, dann aus Eisessig und Alkohol umkristallisiert.

0,1163 g Substanz gaben 13 ccm N bei 20° und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{22}N_4O_6$:	Gefunden:
N = 12,12	12,01 %.

Das Produkt bildet grüne Kristalle, die dieselben Reaktionen wie in anderen Isomeren zeigen.

Die Kondensationen mit Anthranilsäure gehen übrigens schwieriger vor sich, als mit der m- und p-Amidobenzoesäure.

Nach dem Eisessigverfahren gelang es nicht, kristallisierte Produkte zu isolieren.

III. Kondensationsprodukte aus Prune und Correïn mit Nitranilinen.[1])

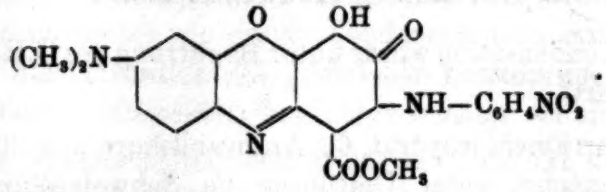
Auch hier wurde beobachtet, daß sich m- und p-Nitranilin leicht, o-Nitranilin dagegen schwieriger kondensiert. Die Voraussetzung, daß auf diese Weise grüne Farbstoffe erzielt werden können, hat sich allerdings nicht erfüllt. Es muß anscheinend die Nitrogruppe sich in anderer Stellung befinden, damit dieser Farbenumschlag eintritt.[2])

---

[1]) Siehe auch D. R. P. 56992.

[2]) Z. B. D. R. P. 86415; D. R. P. 92016.

Prune + m-Nitranilin,



Dieses Kondensationsprodukt ist bereits in unserer früheren Mitteilung erwähnt worden.

Zur Darstellung erhitzt man im Schwefelsäurebad auf 110°—120°: 14 g Prune pur (techn.), 6 g m-Nitranilin, 6 g Natriumacetat und 50 g Eisessig 2—3 Stunden lang. Man verfolgt die Schmelze durch Probenahme und unterbricht, wenn eine Probe sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löst.

Das kristallinisch abgeschiedene Reaktionsprodukt wird abgenutscht und aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Es bilden sich prachtvolle, goldglänzende Kristalle.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0,1294 g Substanz gaben 0,2779 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.
II. 0,2016 g Substanz gaben 22,1 ccm N bei 14° und 738 mm Druck.
III. 0,1991 g Substanz gaben 21,4 ccm N bei 15° und 738 mm Druck.
IV. 0,3130 g Substanz gaben 0,1550 g AgJ (Methoxylbestimmung).

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_4O_7$ (Mol.-Gew. 450):

	C	H	N	OCH_3
	58,66	4,00	12,44	6,88 %
Gefunden: I.	58,57	4,32	—	— „
II.	—	—	12,41	— „
III.	—	—	12,13	— „
IV.	—	—	—	6,54 „.

Die Analysenresultate stimmen also für obenstehende Formel.

Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen braunrot wird; die Lösung in Eisessig ist blau.

Die aus para- und ortho-Nitranilin hergestellten analogen Reaktionsprodukte kristallisieren zwar weniger gut, zeigen aber ähnliche Eigenschaften.

Endlich sei erwähnt, daß, wie bei den Amidobenzoesäuren, auch die Nitraniline sich in wäßriger Lösung kondensieren lassen.

Der Versuch wurde mit m-Nitranilin durchgeführt und ergab ein mit dem oben beschriebenen identisches Kondensationsprodukt.

Correïn + m-Nitranilin.

Das bei der Kondensation erhaltene kristallisierte Produkt, das dunkelolive Nadeln darstellt, ist direkt analysenrein.

0,1572 g Substanz gaben 21,9 ccm N bei 18° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_{22}H_{21}N_5O_6$:	Gefunden:
N = 15,12	15,07 %.

Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Verdünnen zuerst rotbraun, dann gelbgrün wird. Die Lösung in Eisessig ist blau und wird beim Verdünnen rasch rot, was vielleicht auf Spaltung hindeutet.

Correïn + p-Nitranilin.

Auch hier wurde, da leichte Spaltbarkeit des Körpers eintritt, das direkt bei der Kondensation in schönen bronzefarbenen Blättchen kristallisierte Produkt zur Analyse verwendet.

0,1330 g Substanz gaben 18,2 ccm N bei 15,5° und 719 mm Druck.

Berechnet für $C_{20}H_{21}N_5O_6$:	Gefunden:
N = 15,12	15,00 %.

Die rote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure behält ihre Farbe beim Verdünnen bei.

IV. Kondensation von Prune mit Monomethylanilin.

Bereits Nietzki und Bossi[1]) haben darauf hingewiesen, daß Gallocyanin sich mit primären und sekundären, nicht aber mit tertiären Aminen kondensiert.

Durch Erhitzen von 5 g Prunechlorhydrat, 25 g reinem Monomethylanilin und 100 g Alkohol 8—10 Stunden lang im

---

[1]) Ber. 25, 2995 (1892); Bossi, Dissertation, Basel (1892).

siedenden Wasserbade wurde das Kondensationsprodukt von Prune und Monomethylanilin erhalten. Es scheidet sich kristallinisch aus der Schmelze ab.

Aus Eisessig umkristallisiert, wurden bei der Analyse folgende Zahlen erhalten.

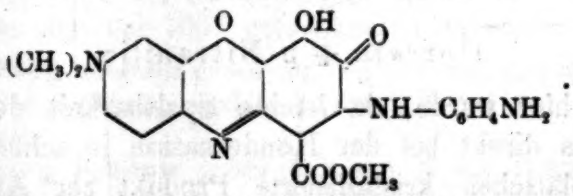
0,1589 g Substanz gaben 14 ccm N bei 16° und 727 mm Druck.

Berechnet für $C_{23}H_{21}N_3O_5$:	Gefunden:
N = 10,02	9,75 %.

Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett, sie schlägt beim Verdünnen mit Wasser nach Rot um. In Eisessig löst sich der Körper mit blauer Farbe; die Farbe bleibt beim Verdünnen unverändert, während eine Prunelösung nach Rot umschlägt.

V. Kondensation von Gallocyaninen mit aromatischen Diaminen.

Prune + p-Phenylendiamin,



5 g Prunebase, 10 g Paraphenylendiamin und 500 ccm Alkohol werden ca. 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die ursprünglich blaue Farbe geht in Violett über. Nach dem Erkalten ist das Kondensationsprodukt als kristallinisches Pulver abgeschieden, und wird aus Eisessig umkristallisiert.

Die Analyse zeigt, daß 1 Mol. Prune und 1 Mol. Diamin zusammengetreten sind.

I. 0,1466 g Substanz gaben 17,2 ccm N bei 12,5° und 721 mm Druck.

II. 0,1279 g Substanz gaben 15,0 ccm N bei 12,5° und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_4O_5$:	Gefunden:	
N = 13,33	13,07	13,07 %.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rot, beim Verdünnen wird sie rotbraun.

Die Eisessiglösung ist blau.

Prune + Benzidin.

Das analog dargestellte Kondensationsprodukt entsteht durch Zusammentritt gleicher Moleküle, und kristallisiert direkt aus. Zur Analyse wird nochmals aus Eisessig oder Nitrobenzol und Alkohol umgelöst.

0,2808 g Substanz gaben 0,1304 g AgJ (Methoxylbestimmung).
0,2290 g Substanz gaben 24,0 ccm N bei 21° und 724 mm Druck.

Berechnet für $C_{28}H_{24}N_4O_5$:	Gefunden:
OCH_3 = 6,25	6,13 %
N = 11,29	11,25 „.

Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter, in verdünnter Säure mit roter Farbe. Er ist in Alkalien nahezu unlöslich, in Chloroform mit blauvioletter Farbe löslich.

Correïn + Diäthylparaphenylendiamin.

7 g Correïnbase, 10 g frisch destilliertes Diäthylparaphenylendiamin und 250 g Alkohol werden ca. 6 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Erkalten wird das kristallisierte Kondensationsprodukt abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert.

Es bildet dann schwärzlich glänzende Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe lösen. Beim Verdünnen wird die Lösung mehr braun. Der Körper ist in verdünnter Säure mit roter Farbe löslich, die beim starken Verdünnen nach Blau umschlägt. Die Lösung in Eisessig ist blau.

0,1298 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 19° und 726,5 mm Druck.

Berechnet für $C_{27}H_{31}N_5O_4$:	Gefunden:
N = 14,31	14,09 %.

VI. Kondensation von Gallocyaninen mit Amidosulfonsäuren.

Wie der eine von uns gezeigt hat[1]), kondensiert sich Prune pur sehr leicht mit aromatischen Amidosulfonsäuren. Das Verfahren scheint auch technisch ausgeführt zu werden.[2])

[1]) Grandmougin, Z. f. Farbenindustrie 5, 201 (1906).
[2]) D.R.P. 175625.

Die Kondensation geht äußerst leicht und glatt bereits in wäßriger Lösung bei Wasserbadtemperatur vor sich.

Die zunächstliegende Annahme, daß es sich um einen ähnlichen Vorgang handelt, wie in den vorhergehenden Kondensationen, hat sich nicht bestätigt.

Sicher ist der mit Sulfanilsäure z. B. erhaltene Körper verschieden von dem Sulfierungsprodukt des Pruneanilides.[1])

Die Sulfierung des Pruneanilides muß sehr vorsichtig in der Kälte durchgeführt werden, da sonst leicht Spaltung eintritt. Die erhaltene Sulfonsäure ist im Gegensatz zu der Gallocyaninanilidsulfonsäure (Delphinblau) löslich, so daß sie nur als Natronsalz abgeschieden werden konnte, während bei der Kondensation mit Sulfanilsäure ein in Wasser schwer lösliches Kondensationsprodukt erhalten wird. Sicher sind daher die beiden Produkte verschieden.

Soviel aus den Analysen hervorzugehen scheint, würden 2 Mol. Prune mit 1 Mol. Sulfonsäure zusammentreten, doch konnte bis jetzt der Kondensationsvorgang noch nicht aufgeklärt werden.

Es wird noch weiterer Versuche bedürfen, um diese Produkte klarzustellen.

Zürich, Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

Darstellung und Eigenschaften des Palmitinsäurebornylesters;

von

Dipl.-Ing. **O. v. Sobbe.**

Die Darstellung des erwähnten Esters beruht auf der Umsetzung der Palmitinsäure mit Borneol, wie es folgende Formel veranschaulicht:

$$\underset{\text{Borneol}}{C_{10}H_{17}OH} + C_{15}H_{31}COOH \longrightarrow \underset{\text{Palmitinsäurebornylester.}}{C_{15}H_{31}COOC_{10}H_{17}} + H_2O$$

[1]) D. R. P. 57540.

Der Ester ist jedoch niemals in reinem Zustande zu erhalten, wenn man nicht ein absolut reines Borneol als Ausgangsmaterial anwendet; so lieferte z. B. ein mit Isoborneol verunreinigtes Produkt einen Ester, der trotz der verschiedensten Reinigungen und Kristallisationen keinen konstanten Schmelzpunkt besaß. Der Grund dafür wurde mit Recht in der Unreinheit des zur Anwendung gelangten sogen. Handelsborneols gesucht, welches sich nicht als ein einheitliches Produkt, sondern als ein Gemisch von Borneol und Isoborneol erwies. Man muß also zunächst aus dem Handelsborneol das störende Isoborneol vollständig entfernen. Das gelingt schnell und leicht nach dem bekannten Alkoholschwefelsäureverfahren; etwas umständlicher und zeitraubender ist die Gewinnung von reinem Borneol aus dem Handelsborneol nach der Acetatmethode. Beide Gewinnungsweisen wurden angewandt, und in beiden Fällen hatte ich trotz des charakteristischen Aussehens, welches das Handelsborneol besaß, ein mit Isoborneol bis zu 20% verunreinigtes Präparat in Händen.

Man läßt das reine, isoborneolfreie Borneol vom Schmelzpunkt 204° oder seine zur Darstellung von Estern geeigneten Derivate auf Palmitinsäure oder ihre Derivate einwirken. Die bequemste Darstellungsweise ist die, welche auf der Umsetzung von Palmitinsäurechlorid mit Borneolnatrium beruht. Zur Darstellung dieser Natriumverbindung läßt man bei Anwendung von 20 g Chlorid 11,23 g Borneol mit 1,67 g Natrium in Reaktion treten. Man arbeitet in ätherischer Lösung und wendet das Metall in Form von Staub an; in dieser Form ist das Natrium höchst reaktionsfähig. Nach 20 stündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur hat sich das in Äther gelöste Borneol vollständig zu Natriumbornylat umgesetzt. Zeitweiliges Erwärmen auf einem schwach siedenden Wasserbade am Rückflußkühler unterstützt die Reaktion. Die niedrige Temperatur, bei der gearbeitet wird, schließt jede Umlagerung des Borneols in Isoborneol aus, die bei höherer Temperatur, z. B. beim Arbeiten in Xylollösung, ohne Zweifel eintreten würde. Ist alles Natrium aufgezehrt, so gibt man in kleinen Portionen das Palmitinsäurechlorid in frisch dargestelltem Zustande von oben herab durch den Kühler hindurch zu dem aus einer gelblichroten, teilweise in Äther löslichen Masse be-

stehenden Reaktionsgemisch hinzu und erhält den Kolben 2—3 Stunden lang im Sieden. Um ein Freiwerden von Borneol aus der Natriumverbindung durch die in Säurechloriden mitunter auftretende Salzsäure zu verhüten, muß das käufliche Palmitinsäurechlorid vor seiner Verwendung einer Destillation über Natriumstückchen unterworfen werden; es ist das unbedingt erforderlich, wenn man eine quantitativ befriedigende Ausbeute erhalten will.

Zur Entfernung des ausgeschiedenen Chlornatriums wird nach beendigter Reaktion die erkaltete Masse mit kaltem Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt, wobei das Kochsalz in Lösung geht, und der Ester sich glatt abscheidet. An die Gefahr einer Verseifung ist nicht zu denken, da ja nur heißes Wasser die Eigenschaft hat, verseifend zu wirken. Die Trennung des Esters von der wäßrigen Salzlösung geschieht durch Absaugen, wobei der Äther verdunstet. Man sammelt das Präparat auf einem Tonteller und läßt es im Exsikkator trocknen. Der Ester wird schließlich unter Erwärmen in absolutem Äther gelöst und daraus umkristallisiert.

Eigenschaften des Palmitinsäurebornylesters: Der Ester schmilzt bei 67°—68° und kristallisiert in weißen glänzenden Schüppchen, die sich fettig anfühlen und ihm mit Recht den Namen „Borneolfett“ geben. Er ist ausgezeichnet durch eine äußerst leichte Kristallisationsfähigkeit und ein großes Sublimationsvermögen. Außer in warmem Äther, löst er sich in verschiedenen anderen Lösungsmitteln spielend leicht auf, so in Benzol schon in der Kälte, in Alkohol, in niedrig siedendem Ligroin, in Aceton, Chloroform und Eisessig unter schwachem Erwärmen. Wasser kommt als Lösungsmittel bei ihm natürlich nicht in Betracht.

Kiel, im März 1908.

Reduktion und Oxydation von Nickeloxyden bei gewöhnlichem und bei hohem Druck;

von

Wl. Ipatiew.

Nachdem ich bewiesen habe[1]), daß katalytische Reaktionen der Dehydrogenisation und der Hydrogenisation in Gegenwart von Metalloxyden vor sich gehen, schien es mir wichtig, festzustellen, welche Umwandlungen dabei die angewandten Metalloxyde erleiden. Insbesondere interessierte mich die Wirkung des Nickeloxydes bei der Hydrogenisation unter den hohen Drucken meines Apparates.[2]) Man konnte nämlich erwarten, daß bei hohen Drucken und in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff das Nickeloxyd zu metallischem Nickel reduziert wird, welches dabei als Katalysator wirkt. Allein die Analysen der aus dem Apparate nach der Reaktion entnommenen Nickeloxyde zeigten, daß die Reduktion derselben — wenn überhaupt eine Reduktion stattgefunden hatte — höchst unbedeutend war. Um die Rolle des Katalysators Nickeloxyd zu erklären, mußte man feststellen, wie weit die Reduktion fortschreitet, denn dadurch wäre die Wahl dieser oder jener Hypothese entschieden, welche zur Erklärung des katalytischen Prozesses dienen könnte. Daher suchte ich zuerst die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff unter gewöhnlichem und hohem Drucke und bei verschiedenen Temperaturen genauer kennen zu lernen. Da ich in der Literatur sehr wenig Angaben darüber fand, mußte ich eine lange Reihe von Versuchen vornehmen; außerdem hatten die letzten Arbeiten über die Reduktion der Nickeloxyde, welche von Moissan[3]) vorgenommen waren, ihn zu falschen Schlüssen geführt. Bevor ich zu der Darlegung meiner Versuche übergehe, will ich die wichtigsten in der

[1]) Ber. **40**, 1281 (1907).
[2]) Ber. **40**, 1270 (1907).
[3]) Ann. chim. phys. (V) **21**, (1880).

Literatur beschriebenen Versuche über die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff kurz anführen.

Müller[1]) untersuchte zuerst die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen und kam zu dem Schlusse, daß bei der Reduktion sowohl von Nickeloxyd, als auch von Nickeloxydul sich zunächst die Verbindung Ni_2O bilde, welche bei fortschreitender Reduktion reduziertes Nickel gibt. Die letzte Untersuchung in diesem Gebiet führte Moissan aus; er bestätigte nicht das Vorhandensein der Verbindung Ni_2O (Moissan zitiert nicht die Arbeit von Müller), erklärt aber auf Grund eigener Versuche die einzelnen Phasen, in welche diese Reaktion zerfällt. Bei (190° geht in Gegenwart von Wasserstoff das Nickeloxyd Ni_2O_3 vollständig in die Verbindung Ni_3O_4 über. Bei 200° geht letztere Verbindung in das grünliche oder gelbliche Oxydul NiO über. Bei dieser Temperatur ist das Oxydul völlig konstant; bei höherer Temperatur, bis 230°—240°, erhalten wir Nickel, welches bei gewöhnlicher Temperatur pyrophorische Eigenschaften besitzt. Reduziertes Nickel entzündet sich an der Luft unter Bildung von Nickeloxyd Ni_2O_3. Dieser Umstand führte Moissan zu dem Schluß, daß die Verbrennungstemperatur des Nickels nicht hoch ist, da bei hoher Temperatur das einzige beständige Produkt das Oxydul ist. Das durch Reduktion durch Wasserstoff aus dem Oxyd erhaltene Oxydul ist ein grünes Pulver (bei gewöhnlicher Temperatur), das in der Kälte leicht aus der Luft Sauerstoff absorbiert, schwarz wird und an Gewicht zunimmt. Charakteristisch für das Oxydul ist seine Fähigkeit, sich leicht zu oxydieren. Bei 350°—440° geht es in das Oxyd über, das über 440° zu zerfallen beginnt, und bei 600° wird wiederum das Oxydul gebildet. Daraus ist ersichtlich, daß die höheren Oxyde des Nickels nur bei bestimmten Temperaturen existieren können. Das sind die vorhandenen Angaben über die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff.

Bevor ich zu der Besprechung meiner Versuche übergehe, will ich die analytischen Angaben für die verschiedenen Nickeloxyde, von Kahlbaum bezogen, anführen. Die Menge des Nickels wurde in allen meinen Versuchen elektrolytisch be-

[1]) Ann. Phys. 136, (1869).

stimmt, wobei diese Methode sehr genaue Resultate lieferte. Die Angaben nach dieser Methode waren viel genauer, als bei der Gewichtsbestimmung des Nickels als Oxydul.

Die entsprechenden Zahlen sind in folgender Tabelle (Nr. 1) angeführt.

Tabelle Nr. 1.

Formel des Oxydes	Farbe	Die Temperatur des Trocknens	Wasser-gehalt	Der %-Gehalt an Ni in dem getrockneten od. ungetrocknetem Präparat
NiO	grün	110°	—	77,47 %
NiO chem. rein	„	600°	—	79,30 „
Ni_2O_3	bräunlich	nicht getrocknet	—	72,36 „
Ni_2O_3	„	im Apparate getrocknet bis 170°—180°	—	73,00 „
Ni_2O_3	„	170°—180° bei Atmosph.-Druck	—	74,40 „
Ni_2O_3	„	170°—180°	2,77 %	74,60 „
Ni_2O_3	„	190°—200°	2,85 %	74,92 „
Ni_2O_3	„	250°	2,92 %	—
Ni_2O_3	„	525°	—	76,0 „
Ni_2O_3	„	geglüht auf dem Gebläse	6,5 %	77,64 „
Ni_2O_3 chem. rein	schwarz	nicht getrocknet	—	74,20 „
Ni_2O_3 chem. rein	„	130°—140°	—	74,88 „
Ni_2O_3 chem. rein	„	140°	—	74,98 „
Ni_2O_3 chem. rein	„	170°—180°	0,45 %	75,27 „
Ni_2O_3 chem. rein	„	geglüht auf dem Gebläse	6,1 %	76,18 „
Ni_2O_3	schwarz	nicht getrocknet	—	78,78 „
Ni_2O_3	„	„	—	78,56 „

Die Analysen des von Kahlbaum bezogenen Nickeloxydes zeigen, daß das sogen. „Nickeloxyd“ viel mehr Nickel enthält, als der Formel Ni_2O_3 entspricht (71 % Ni).

Dabei ist zu beachten, daß die verschiedenen Präparate des Nickeloxydes der genannten Fabrik nicht immer denselben

Nickelgehalt haben. Dieses teilte ich der chemischen Fabrik Kahlbaum mit und erhielt die Antwort, daß die von mir bestimmten Nickelgehalte der einzelnen Präparate mit den Angaben des Fabriklaboratoriums gut übereinstimmten, die Fabrik sei aber nicht imstande, das Nickeloxyd mit dem der Formel genau entsprechenden Nickelgehalt zu bereiten. In einem der letzten Präparate stieg der Nickelgehalt bis 78,8%, was der Formel NiO entspricht; dieses Präparat war von schwarzer Farbe.

Beim Erwärmen des Nickeloxyds über 120° beginnt die Wasserabgabe, und zwar umsomehr, je höher die Temperatur steigt, wobei in dem resultierenden Nickeloxyde der Nickelgehalt stark wächst. Beim starken Glühen des Nickeloxyds an der Luft (auf dem Gebläse) beträgt die Wasserabgabe ca. 6%, in dem Produkte aber erreicht trotz der völligen Wasserabscheidung und trotz dem Übergang des Nickeloxyds in das Oxydul der Nickelgehalt den theoretischen des Oxyduls (78,6% Ni) nicht. Zur genaueren Bestimmung des Wassergehaltes des Oxyds, und auch zur Bestimmung der Menge des aus dem Oxyde entweichenden Sauerstoffs wurden mehrere Versuche in Glasröhren vorgenommen, wobei das entweichende Wasser durch 2 Chlorcaliumröhren absorbiert wurde. Beinahe bei allen Versuchen wurde während des Erhitzens ein trockener Luftstrom durch die Röhre geleitet; die Luft und der aus dem Oxyde entweichende Sauerstoff wurden in einem Gasometer gesammelt. Das so erhaltene Gasgemisch wurde analysiert, wobei die Differenz des bekannten Luftvolumens und des gesammelten Gasvolumens die Menge des ausgeschiedenen Sauerstoffs ergab. Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle (Nr. 2) wiedergegeben. Zu den Versuchen diente das schwarze Nickeloxyd mit dem Nickelgehalt 71,8% Ni.

Die erhaltenen Zahlen zeigen, daß das Nickeloxyd bis 6% Wasser enthält und daß dasselbe beim Erwärmen über 300° entweicht; die letzten Spuren des Wassers entweichen nur bei hohen Temperaturen. Der Nickelgehalt im trockenen Oxyde erweist sich gleich 76,4% Ni. Bei der Annahme, daß die genannte Substanz ein Gemisch von Oxyd und Oxydul darstellt, kann sie theoretisch nicht über 25% Nickeloxyd enthalten.

Tabelle Nr. 2.

Angewandte Menge des Nickeloxyds in g	T^0	Zeit in Stunden		Wassergehalt in g	Wassergehalt in %	Sauerstoff in ccm	%-Gehalt des Ni in dem geglühten Produkte
		St.	Min.				%
6,4884	760°	3	—	0,387	5,98	—	78,34
3,6418	210°	9	—	0,0602	1,65	—	73,29
5,4196	750°	3	—	0,3196	5,89	80	78,36
5,5070	750°	3	—	0,334	6,06	80	78,35
5,0688	380°—450°	4	45	0,2942	5,8	23	78,18
5,1982	750°	3	—	—	—	60	78,29
5,1970	500°—550°	3	45	0,3076	5,91	40	78,19

Allein alle erhaltenen Resultate deuten darauf hin, daß das käufliche Präparat nur wenig Ni_2O_3 enthält, hauptsächlich aber aus Oxydul NiO und Wasser besteht, wobei das Wasser von den beiden Oxyden sehr fest gebunden ist. Es liegt daher kein Grund vor, die Existenz einer Verbindung der beiden Oxyde, z. B. Ni_3O_4, anzunehmen. Kehren wir wieder zu der oben erwähnten Arbeit von Moissan zurück, so sehen wir, daß sein erster Fehler darin bestand, daß er das Ausgangsprodukt, das Nickeloxyd, vor der Reduktion nicht analysiert hatte, weshalb seine weiteren Folgerungen auch nicht richtig sein können.

Moissan hatte bei der Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff nicht sorgfältig genug die Änderungen, welche die Nickeloxyde erleiden, untersucht; er gibt nicht einmal die Analysen der bei der Oxydation und Reduktion des Nickels und seiner Oxyde erhaltenen Produkte an. Wo man aber mit verschiedenen Reduktionsstufen der Metalloxyde zu tun hat, kann man nicht allein aus dem Nickelgehalte den Charakter der erhaltenen Produkte beurteilen. Man muß dabei solche Reaktionen anwenden, welche die Oxydationsstufen oder wenigstens die kleinsten Mengen des reduzierten Metalls unterscheiden lassen. Bei meiner Untersuchung der Reduktion der Nickeloxyde benutzte ich zur Bestimmung der Anwesenheit etwaiger Mengen reduzierten Nickels stickoxydfreie Salpetersäure vom spez. Gewichte 1,38—1,40. Nach vielen Versuchen erkannte ich, daß sogar die Anwesenheit von unbedeutenden Mengen

reduzierten Nickels in den Nickeloxyden sich beim Zufügen von Salpetersäure der erwähnten Konzentration in einem Probierglase, in der Kälte oder bei leichtem Erhitzen auf dem Wasserbade durch Bildung von gefärbten Stickstoffoxyden kund gibt.

Weder das Nickeloxydul, noch das käufliche Nickeloxyd, das kein reduziertes Nickel[1]) enthält, entwickeln bei der Behandlung mit Salpetersäure sogar in der Wärme Stickstoffoxyde. Daher kann die farblose Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 bequem zur Bestimmung der Anwesenheit von reduziertem Nickel dienen, wobei man nach der Menge der entweichenden gefärbten Stickstoffoxyde ungefähr auch die Menge des anwesenden Nickels schätzen kann.

Die Versuche der Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff wurden entweder bei gewöhnlichen Drucken oder bei hohen Drucken in meinem Hochdruckhapparate angestellt.

Bei der Reduktion der Oxyde unter gewöhnlichem Drucke wurde eine abgewogene Menge des Oxyds in einer Reihe der Versuche in einem Glasrohr, durch welches trockener, gereinigter Wasserstoff geleitet werde, erhitzt; das entweichende Wasser wurde durch Chlorcalium absorbiert und gewogen. Bei genaueren Versuchen brachte ich das Oxyd (ca. 1 g) in ein kurzes Glasrohr mit eingeschliffenem Stöpsel, nach dessen Entfernung lange Glasröhren mit geschliffenem Rande mit diesem Glasrohr verbunden wurden. Ein derartiges Rohr gestattet, das reduzierte Nickeloxyd im Rohr selbst zu wägen, ohne das Präparat der Oxydation durch Luft auszusetzen; in einem langen Gasofen wurde das Rohr in die Mitte eingestellt, wobei man mit Leichtigkeit eine konstante Temperatur erhalten kann.

Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle Nr. 3 zusammengestellt.

Aus den angeführten Versuchen ist zu ersehen, daß die Reduktion des Nickeloxyds schon bei 170° beginnt, wobei das erhaltene Produkt unbedeutende Mengen reduzierten Nickels

---

[1]) In einem Falle erhielt ich von Kahlbaum ein Präparat von Nickeloxyd mit 78,56% Nickelgehalt; es enthielt reduziertes Nickel und entwickelte daher Stickstoffoxyd. Dasselbe fand ich einmal auch beim Oxydul.

Tabelle Nr. 3.

Reduktion von bräunlichem Nickeloxyd mit einem Nickelgehalt von 72,56 % durch Wasserstoff.

Nr. des Versuchs	Oxyd	Menge des Oxyds	$T°$	Zeit in Stunden	Menge H_2O	% Ni	Entwicklung von Stickstoffoxyden
				St. Min.			
1.	Ni_2O_3	—	172	4,00	—	74,40	kaum merkbare Entwicklung
2.	Ni_2O_3 bei 120° getrocknet	6,5	172	4,00	0,1292	74,60	
3.	„ „ „ „	6,25	180	„	0,144	75,66 75,72	schwache Entwicklung
4.	„ „ „ „	6,63	190	4,00	0,172	74,76	
5.	„	4,8	190	„	0,121	74,39	schwache Entwickl.
6.	„ bei 120° getrocknet	1,1924	190	3,30	0,048	74,51	Entwicklung in der Kälte
7.	„ „ „ „	1,123	190	4,30	0,058	78,21	
8.	„	1,0496	195	4,00	0,056	79,00	
9.	„	7,0	200	4,00	0,496	77,19	merkliche Entwicklung
10.	„ bei 120° getrocknet	7,0	212	4,00	0,582	78,98	
11.	„	2,06	270	4,00	0,5308	91,70	starke Entwicklung
12.	NiO	6,78	200	4,00	0,02	78,60	keine „

enthält. Die Zunahme des Gehaltes an Nickel wird hauptsächlich durch die Abgabe des im Oxyde enthaltenen Wassers bedingt. Bei 190° findet schon eine bedeutende Reduktion des Nickeloxyds statt, wobei bei kleinen Substanzmengen (Versuche 6, 7 und 8) die Reduktion bis zu einem Prozentgehalt an Nickel gelangt, welcher dem Oxydul entspricht. In diesem Falle ist eine bei der Behandlung des reduzierten Produktes mit Salpetersäure in der Kälte bedeutende Entwicklung von Stickstoffoxyden bemerkbar, weshalb auch der Gehalt an reduziertem Nickel schon beträchtlich wird. Somit zeigten die ersten Reduktionsversuche, daß bei 190° die Reduktion viel weiter als bis zur Bildung von Ni_3O_4 mit 73,45 % Ni fortschreitet und die Ansicht von Moissan, daß bei dieser Temperatur sich nur Ni_3O_4 bildet, entspricht nicht den Tatsachen. Bemerkenswert ist, daß das käufliche Oxydul bei 200° nicht zu Nickel reduziert wird (Versuch 12), auch wenn man es längere Zeit erhitzt, denn das erhaltene Produkt entwickelt bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Spur von Stickstoffoxyden.

Die zweite Reihe der Versuche (Tabelle Nr. 4) wurde mit chemisch reinem und nicht getrocknetem schwarzen Nickeloxyd (von Kahlbaum) mit einem Gehalte von 74,20% Ni vorgenommen.

Tabelle Nr. 4.

Nr. des Versuchs	Oxyd	Menge des Oxyds	$T°$	Zeit in Stunden	Menge H_2O	% Ni	Entwicklung von Stickstoffoxyden
				St. Min.			
1.	Ni_2O_3	1,3470	171	3,45	0,005	75,28	Spuren von Stickstoffoxyden
2.	„	1,1614	180	3,30	0,0114	75,80	Spuren von Stickstoffoxyden
3.	„	1,2434	190	3,30	0,082	77,10	schwache Entwickl.
4.	„	1,0806	190	9,45	0,073	77,04	„ „
5.	„	1,0656	190	10,00	—	77,60	„ „
6.	„	1,3948	200	3,45	—	77,22	„ „
7.	„	0,9992	200	10,00	0,1272	80,59	deutliche „
8.	„	1,1052	200	4,00	0,094	77,32	schwache „
9.	„	1,0056	200	9,30	0,132	81,6	deutliche „
10.	„	1,0188	200	4,00	0,163	77,33	schwache „
11.	„	1,5424	210	3,30	0,116	81,03	deutliche „
12.	„	1,3568	210	10,00	0,354	85,8	„ „
13.	„	1,5716	220	3,45	0,2524	88,56	starke „
14.	„	1,3856	230	3,30	0,3164	95,2	sehr starke „
15.	„	1,4432	280	3,45	0,3536	89,1	„ „ „
16.	NiO nicht getrocknet	1,0092	200	4,00	—	79,5	Spuren von Stickstoffoxyden
17.	NiO geglüht	1,0608	220	4,00	—	80,24	Spuren
18.	NiO nicht getrocknet	1,4742	220	4,30	—	85,80	deutliche Entwickl.
19.	NiO	1,6380	280	3,45	0,39	95,17	sehr starke „

Beim Trocknen dieses Präparates bei 170°—180° wurden 0,40% Feuchtigkeit erhalten. Die Reduktion des chemisch reinen Nickeloxyds beginnt ebenfalls bei 170°, wobei nur sehr unbedeutende Mengen reduzierten Nickels gebildet werden. Bei 190°, ungeachtet der längeren Versuchsdauer, geht die Reduktion nicht über eine bestimmte Grenze, wobei eine merkbare Menge reduzierten Nickels entsteht. Nach Moissan soll sich bei dieser Temperatur nur Ni_3O_4 bilden; wir sehen aber, daß der Prozentgehalt an Nickel bedeutend größer ist, als der Formel NiO. Ni_2O_3 entspricht. Das Reduktionsprodukt besteht

aus Ni, NiO und Ni_2O_3. Nach 4stündiger Reduktion bei 200° ist eine weitere Reduktion im Vergleich mit der Reaktion bei 190° kaum merkbar; nur bei langem Erhitzen (während 9 bis 10 Stunden) schreitet die Reaktion weiter vor, wobei das erhaltene Produkt etwas mehr Nickel als das Oxydul enthält. Wir erhalten auch in diesem Falle das System Ni, NiO und Ni_2O_3. Nur beim Erwärmen über 210° findet eine starke Reduktion der Nickeloxyde statt; bei 230° erhielt ich ein Produkt mit einem Gehalte von 95,6% Ni.

Aber sogar bei 280°—300° gelingt es nicht, völlig reines Nickel zu erhalten; sein Gehalt steigt nur bis 98,1% Ni.

Was die Reduktion von Nickeloxydul, welches Spuren von reduziertem Nickel enthielt (da es beim Erhitzen mit Salpetersäure Stickstoffoxyd lieferte) und bei der Analyse 79,2% Ni gab, betrifft, zeigen die Versuche, daß die Reduktion nur über 200° anfängt. Dieser Umstand entscheidet die Frage, welche bei der Reduktion des sogen. Nickeloxyds entsteht, weshalb nämlich die Reduktion bei 200° nicht über eine gewisse Grenze schreiten kann. Das Nickeloxyd kann bei gewöhnlichem Drucke durch Wasserstoff zu metallischem Nickel bei 190°—200° reduziert werden; das Nickeloxydul, welches im käuflichem Oxyde enthalten ist, läßt sich bei dieser Temperatur nicht reduzieren.

Außerdem zeigt der Umstand, daß das Nickeloxydul, welches im käuflichen Oxyde vorhanden ist, durch Wasserstoff bei Temperaturen unter 200° sich nicht reduzieren läßt, daß dieses Oxydul nach seinen Eigenschaften dem grünen Nickeloxydul (beim Glühen von Nickelhydrooxydul erhalten) entspricht.

Bemerkenswert ist auch der Umstand, daß beim starken Glühen des grünen Nickeloxyduls auf dem Gebläse letzteres seine Fähigkeit, durch Wasserstoff bei gewöhnlichem Drucke reduziert zu werden, stark einbüßt, so daß diese Reaktion eine höhere Temperatur danach erfordert.

Gehen wir jetzt zu den Versuchen der Oxydation des reduzierten Nickels und seiner Oxyde über. Bringen wir das Reduktionsprodukt der Nickeloxyde mit Luft in Berührung, so tritt, je nach der Temperatur, bei welcher das Produkt erhalten wurde, eine mehr oder weniger energische Oxydation mit bedeutender Wärmeentwicklung ein, und das Pulver entzündet

sich. Derartige pyrophorische Eigenschaften zeigen nur Produkte, welche unter 270° erhalten werden, und sind daher nur dem reduzierten Nickel zuzuschreiben. Um zu ermitteln, welches Oxyd dabei aus dem Nickel entsteht, wurden die folgenden Versuche angestellt, welche in der Tabelle Nr. 5 zusammengefaßt sind.

Tabelle Nr. 5.

Menge des Oxyds Ni_2O_3	$T°$	Zeit in Stunden	Menge H_2O in g	% Ni in dem reduzierten Produkt	% Ni im Produkte nach dem Stehen in der Luft
0,8380	200	4	0,067	77,32	77,30
0,9816	210	4	0,176	81,03	80,36
1,0808	230	4	0,244	95,20	82,00
—	270—280	—	—	98,20	97,54

Wir sehen also, daß das Nickel nicht zum Oxyd, wie Moissan meinte, sondern zum Oxydul oxydiert wird, wobei keine vollständige Oxydation stattfindet, da wahrscheinlich unter der Oxydulschicht reduziertes Nickel zurückbleibt: alle nach der Oxydation erhaltenen Produkte entwickeln bei der Behandlung mit Salpetersäure Stickstoffoxyde.

Um die Temperatur, bei welcher die Oxydation des reduzierten Nickels und des Oxyduls zu dem Oxyde stattfindet, festzustellen, wurde eine Reihe von Versuchen vorgenommen, deren Resultate in Tabelle Nr. 6 angeführt sind. Die Oxydation geschah mittels trockener Luft und trockenen und feuchten Sauerstoffs, wobei diese Gase durch die oben beschriebenen Apparate mit den Substanzen geleitet wurden.

Das reduzierte Nickel enthielt 97,4% Ni; das Oxydul in den Versuchen 12—18 enthielt 79,3% Ni; in den Versuchen 19—20 76,85% Ni und 1,7% H_2O.

Aus den erhaltenen Resultaten kann man folgende Schlüsse ziehen: 1. bei 270°—280° reduziertes Nickel wird durch trockene Luft und Sauerstoff ungefähr bei 350° oxydiert. 2. Nickel wird bei 400° fast völlig zu Nickeloxydul oxydiert; wenn der Nickelgehalt in dem erhaltenen Produkte den von der Formel NiO verlangten Gehalt nicht erreicht, kann dieser Umstand

Tabelle Nr. 6.

Nr. des Versuchs	Substanz	Menge	Oxydationsmittel	T^0	Zeit in Stunden	Gewicht des Oxydationsprod.	% N im Oxydat.-Produkt	Entwicklung von Stickstoffoxyden
					St. Min.			
1.	reduz. Ni	1,6826	trock. Luft	170—180	4,30	1,6811	95,47	heftig
2.	„	1,2734	„	210—220	4,00	1,2758	95,40	„
3.	„	1,0462	„	270—280	3,40	1,0864	95,30	„
4.	„	1,0052	Luft	250—360	3,40	1,1444	82,80	deutlich
5.	„	1,0624	trock. Luft	400	5,00	1,2654	78,15	keine Entwickl.
6.	„	1,1708	„	400	5,30	1,4124	77,99	„ „
7.	„	1,0014	Luft	445	5,00	1,1998	77,89	„ „
8.	„	0,9084	trockener Sauerstoff	300	5,00	0,9332	94,70	heftig
9.	„	1,3876	„	380	5,00	1,642	78,63	Spuren
10.	„	0,9232	feuchter Sauerstoff	300	5,00	1,0970	81,25	deutlich
11.	„	1,0144	Sauerstoff u. nachher Wasserst.	400 300	4,00 4,00	0,9812	95,23	heftig
12.	NiO	1,1120	trock. Luft	360	3,30	—	79,50	Spuren
13.	„	0,9492	„	410	3,30	0,9426	79,28	„
14.	„	1,0656	„	425	4,30	1,055	79,20	„
15.	„	0,9440	Sauerstoff	425	4,30	0,9416	79,14	„
16.	„	0,9712	„	480	4,30	0,9716	79,11	„
17.	„	0,9840	feuchter Sauerstoff	420	5,00	0,9970	79,13	„
18.	„	1,0364	trockner Sauerstoff	220	3,20	1,0319	79,22	—
19.	NiO enthält 1,7% H_2O	5,0822	trock. Luft	440—500	5,30	—	78,19	keine Entwickl.
20.	ebenfalls	5,1216	„	440—480	3,10	—	78,03	„ „

entweder durch das gebundene Wasser oder das Entstehen von kleinen Mengen höherer Oxyde erklärt werden. 3. Versuch 11 zeigt, daß bei 400° durch Sauerstoff oxydiertes Nickel durch Wasserstoff bei 300° zum Ausgangsprodukt reduziert wird. 4. Das Wasser spielt bei der Oxydation des reduzierten Nickels eine wichtige Rolle, da, wie aus Versuch 10 ersichtlich ist, bei 300° Nickel durch feuchten Sauerstoff oxydiert wird, trockener Sauerstoff aber bei dieser Temperatur fast gar nicht einwirkt (Versuch 3 und 8). 5. Das Nickeloxydul[1]) läßt sich in den

[1]) Das zu diesen Versuchen verwandte Nickeloxyd enthielt Spuren reduzierten Nickels.

Temperaturgrenzen 220°—480° weder durch Luft noch durch Sauerstoff (trockenen oder feuchten) zu Nickeloxyd oxydieren. Dagegen ist Moissan der Meinung, daß bei 350°—440° das Nickeloxydul leicht oxydiert wird und Produkte, deren Zusammensetzungen sich je nach der Temperatur ändern, liefert.

Alle Versuche über Reduktion und Oxydation des Nickels führen zu dem Schluß, daß die über die Natur der Nickeloxyde herrschenden Ansichten bedeutend geändert werden müssen, zum Teil auch aufzugeben sind. So z. B. beschäftige ich mich eben mit den Versuchsbedingungen, bei welchen reines Nickeloxyd und Nickeloxyduloxyd dargestellt werden könnten und in das Nickeloxydul übergehen. Höchst interessant ist es auch, die Bedeutung des Wassers, welches so schwierig aus den Oxyden entweicht und dessen Anwesenheit, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, eine so bedeutende Rolle bei der Reduktion oder Oxydation spielt, festzustellen, denn zweifellos spielt das Wasser bei diesen Prozessen die Rolle eines Katalysators. Alle diese Fragen beabsichtige ich in meinen weiteren Arbeiten zu behandeln.

Reduktion der Nickeloxyde bei hohen Drucken.

Um die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff bei hohen Drucken zu verfolgen, brachte ich eine abgewogene Menge Nickeloxyd in ein Glasrohr in meinen Hochdruckapparat, welcher darauf nach Einpumpen von einer gewissen Menge Wasserstoff eine bestimmte Zeit lang bei verschiedenen Temperaturen erhitzt wurde; in einzelnen Fällen benutzte ich anstatt des Glasrohrs ein Kupferrohr, wobei die Versuchsergebnisse dieselben blieben.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle Nr. 7 angeführt.

Das zur Reduktion durch Wasserstoff bei hohem Drucke angewandte Nickeloxyd enthielt 72,36% Ni. Beim Erwärmen dieses Oxyds in meinem Apparate ohne Wasserstoff bei 170° bis 180° wuchs der Prozentgehalt an Nickel bis 73%—74% infolge der Entwicklung einer gewissen Menge Feuchtigkeit. Bei der Reduktion durch Wasserstoff bei 172° in dem Hochdruckapparate erleidet dieses Oxyd, wie aus den Versuchen 1 und 2 (Tabelle Nr. 7) ersichtlich ist, eine nur unbedeutende Änderung, wobei der Nickelgehalt auf 74,5% steigt. Nach

Tabelle Nr. 7.

Nr. des Versuchs	Oxyd des Nickels	Menge des Oxyds	Rohr aus	P im Anfange	P Max.	P zu Ende	$T°$	T Zeit in Stunden	% Ni	Entwicklung von Stickstoffoxyden
1.	Ni_2O_3	2,5 g	Glas	102	142	100	172	11	74,40	Spuren
2.	Ni_2O_3 getrocknet bei 225°	„	„	103	142	102	„	12	74,56	„
3.	Ni_2O_3	„	„	98	132	97	175	„	76,21	„
4.	Ni_2O_3	„	„	94	129	92	180	„	85,16	bedeutend
5.	Ni_2O_3	11,0 g	Kupfer	100	140	90	202	28	89,48	stark
6.	Ni_2O_3	5,0 g	„	82	100	68	210	22	96,44	„
7.	Ni reduz.	2,0 g	Glas	100	147	100	200	5	94,22	„
8.	NiO	2,5 g	„	„	135	95	172	12	95,62	„
9.	NiO geglüht	„	„	90	129	88	„	14	78,68	keine
10.	NiO geglüht	„	„	„	137	90	„	12	78,26	„
11.	NiO geglüht	„	„	93	148	90	200	10	80,46	schwach
12.	NiO	2,0 g	„	112	161	—	172	12	94,40	stark
13.	NiO	11,0 g	Kupfer	88	103	70	200	„	96,60	„
14.	Ni_2O_3	3,0 g	„	98 Atm. 39 % O 59 „ N	212	—	450	3	76,04	keine
15.	NiO	5,0 g	„	100 Atm. 50 % N 50 „ O	221	—	„	6	78,24	„

der Reduktion wird ein grünliches Pulver von Nickeloxyd erhalten, welches an der Luft dunkler wird und bei der Behandlung mit Salpetersäure nur Spuren von Stickstoffoxyd liefert. Aus der unbedeutenden Zunahme an Nickel in dem bei 172° reduzierten Nickeloxyde und aus den geringen Spuren von Stickstoffoxyden, welche bei der Behandlung mit Salpetersäure entwickelt werden, kann man schließen, daß die Reduktion von Nickeloxyd nur in geringem Maßstabe stattfindet und bis zur Bildung von metallischem Nickel vor sich geht. Von 180° an ist die Reduktion energischer, wobei im Produkte schon merkbare Mengen reduzierten Nickels vorhanden sind. Bei 210° findet schon fast völlige Reduktion zu metallischem Nickel statt. Überhaupt ist bei hohen Drucken eine bedeutendere Reduktion

des Nickeloxyds durch Wasserstoff als bei gewöhnlichem Drucke zu beobachten, wenn man diese Reaktionen bei denselben Temperaturen vergleicht.

Aus Versuch Nr. 7 (Tabelle 7) sehen wir, daß reduziertes Nickel bei hohen Drucken nur unbedeutende Mengen Wasserstoff absorbiert und fast unverändert bleibt. Nur nach dem Entfernen aus dem Apparate erwärmt er sich an der Luft, wobei einige Partikeln sogar glühend werden; die Analyse zeigt aber, daß, wenn eine Oxydation auch eintritt, letztere sehr unbedeutend ist.

Ganz anders verhält sich bei der Reduktion unter hohem Druck das Nickeloxydul. Bei 172° (Versuche 8 und 12) wird das Oxydul zu metallischem Nickel reduziert; eine derartige Reduktion des Nickeloxyduls kann bei gewöhnlichem Drucke nur bei Temperaturen über 200° eintreten. Wenn man aber das Oxydul vor dem Versuche auf dem Gebläse in einem Tiegel glüht, verliert es seine Reduktionsfähigkeit bei 172°, und sogar bei 250° (Versuch 11) geht die Reduktion zu metallischem Nickel sehr schwach vor sich. Auch hier, wie bei der Oxydation, sehen wir, welch einen großen Einfluß die Anwesenheit des Wassers im Oxyde auf die Reduktion ausübt; auch in diesem Falle ist seine Wirkung diejenige eines Katalysators.

Beim Erhitzen der Nickeloxyde mit an Sauerstoff angereicherter Luft in dem Hochdruckapparate (Versuche 14 und 15, Tabelle 7) bei 450° ist trotz des hohen Druckes bei diesen Versuchen kein Übergang von Nickeloxydul in das Oxyd bemerkbar.

Zur Aufklärung der katalytischen Wirkung des Nickeloxyds bei der Wasserbildung aus Sauerstoff nnd Wasserstoff wurden folgende, in Tabelle Nr. 8 angeführten Versuche angestellt.

Aus den Versuchen sehen wir, daß Nickeloxyd bei der Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser eine katalytische Wirkung ausübt. Trotzdem die Gase Stickstoff und überschüssigen Wasserstoff enthielten, findet bei 160°—170° eine momentane explosionsartige Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff statt, denn das Manometer zeigt sofort eine Abweichung von 30—40 Atmosphären und fällt darauf schnell

Tabelle Nr. 8.

Oxyd des Nickels	Menge des Oxyds	Zusammensetzung des Gases	P zu Anfang	P Max.	P zu Ende	$T°$	T Zeit in Stunden	% Ni	Entwicklung von Stickstoffoxyden
							St. Min.		
Ni_2O_3 bräunlich	2 g	50 Atm. H_2 35 „ Luft	85	—	62	170	17,00	93,98	stark
Ni_2O_3 chem. rein	2,5 g	50 Atm. H_2 50 „ Luft	100	128	76	168	2,10	77,98	bemerkbar
Ni_2O_3 bräunlich	2 g	43 Atm. H_2 51 „ Luft	101	—	60	175	0,50	80,60	stark

und stark auf den vor der Explosion vorhandenen Maximaldruck. Kühlt man den Apparat rasch mit Wasser ab und analysiert darauf das gebliebene Gas und das Nickeloxyd, so findet man, daß das Gas keinen Sauerstoff mehr enthält, und das Nickeloxyd teilweise reduziert ist.

Reduktion der Nickeloxyde während der katalytischen Hydrogenisation.

Nach der Untersuchung der Oxydation und Reduktion der Nickeloxyde und des reduzierten Nickels unternahm ich Versuche der katalytischen Hydrogenisation in Gegenwart von Nickeloxyd, um zu bestimmen, welche Veränderungen die Nickeloxyde in Gegenwart der zu hydrogenisierenden Stoffe erleiden. Diese Versuche sind in der Tabelle Nr. 9 angeführt.

Wie aus den Versuchen ersichtlich ist, beginnt die Hydrogenisation von Benzol in Gegenwart von Nickeloxyd bei 172° (Versuche 6, 7 und 10), geht aber ziemlich langsam vor sich. Während der Hydrogenisation erfährt das Nickeloxyd eine sehr geringe Reduktion, da bei der Behandlung des aus dem Apparate nach der Reduktion entnommenen Nickeloxyds mit Salpetersäure nur eine schwache Stickstoffoxydbildung stattfindet. Führt man die Hydrogenisation des Benzols bei 250° aus und bringt das Nickeloxyd in ein Rohr oberhalb des Benzols (Versuche 1, 8 und 9) ein, so erhalten wir auch in diesem Falle nur eine unbedeutende Reduktion. Unterdessen geht die Reduktion des

Tabelle Nr. 9.

Nr. d. Vers.	Katalysator	Substanz	Rohr	P Anf.	P Max.	P Ende	$T°$	T in Stunden St. Min.	% Ni	Produkt
1.	Ni_2O_3	Benzol, darüber Ni_2O_3	Eisen	—	—	—	250	—	76,75	reines C_6H_{12}
2.	Ni_2O_3 3 mal in Reaktion	Benzol, Ni_2O_3 über Benzol	„	—	—	—	„	—	82,37	reines C_6H_{12}
3.	Ni_2O_3	Benzol, darüber Ni_2O_3	Glas	—	—	—	200	—	93,20	C_6H_{12}
4.	Ni_2O_3	β-Naphtol	Eisen	—	—	—	240	50,00	80,12	Hexahydro-β-naphtol
5.	Ni_2O_3	Benzol, Ni_2O_3 über Benzol	Kupfer	100	142	38	201	19,00	77,85	reines C_6H_{12}
6.	Ni_2O_3	Benzol	„	105	150	58	172	22,00	74,40	50 % C_6H_{12} 50 % C_6H_6
7.	Ni_2O_3 bräunlich	Benzol, Ni_2O_3 über Benzol	Eisen	110	158	31	174	10,00	74,66	reines C_6H_{12}
8.	Ni_2O_3 bräunlich	ebenfalls	„	100	160	29	260	1,30	79,00	ebenfalls
9.	Ni_2O_3 bräunlich	ebenfalls	„	—	—	—	250	2,00	77,74	ebenfalls
10.	Ni_2O_3	ebenfalls	„	110	142	55	173	12,00	73,87	C_6H_{12} u. C_6H_6
11.	NiO	Benzol	Kupfer	112	161	85	172	29,00	94,40	C_6H_{12} u. C_6H_6
12.	NiO geglüht	Benzol darüber Ni_2O_3	„	120	173	118	173	„	78,80	C_6H_6
13.	NiO geglüht	ebenfalls	Eisen	110	172	30	215	23,00	80,64	reines C_6H_{12}
14.	NiO geglüht	ebenfalls	„	119	180	39	250	22,00	81,64	reines C_6H_{12}

Nickeloxyds bei hohem Drucke durch Wasserstoff in Abwesenheit der zu hydrogenisierenden Substanz bei 200° fast bis zu Ende. Eine so bedeutende Reduktion des Nickeloxyds findet auch in Gegenwart von Benzol statt, wenn man den Hydrogenisationsversuch unter bestimmten Bedingungen anstellt (Versuch 3). In den Apparat wurde ein Glasrohr mit 20 g Benzol und 2 bis 2,5 g Nickeloxyd gebracht und darauf Wasser-

stoff eingeführt. Nach Beendigung der Reaktion (bei 200°) enthielt das Glasrohr ein trockenes Pulver, welches fast ausschließlich aus reduziertem Nickel bestand, das Benzol war in fast reines Hexahydrobenzol übergegangen. Somit verhindert die Benetzung des Nickeloxyds durch Benzol oder Hexahydrobenzol die Reduktion desselben zu metallischem Nickel nicht.

Was das Nickeloxydul betrifft, so ist es auch in Gegenwart von Benzol zu metallischem Nickel reduzierbar (Versuch 11) und zwar bei derselben Temperatur von 172° wie auch ohne Benzol. Glüht man aber das Nickeloxydul auf dem Gebläse vor seiner Anwendung als Katalysator (Versuch 12), so verliert es die Fähigkeit, Benzol bei 173° zu hydrogenisieren und wird auch bei dieser Temperatur nicht reduziert. Nur bei Temperaturen über 200° (Versuche 13 und 14) hydrogenisiert es wieder Benzol, wobei es nur zu einem geringen Teil reduziert wird. Diese Versuche weisen ebenfalls auf die wichtige Rolle des Wassers bei der Hydrogenisation hin.

Alle Versuche über Reduktion der Nickeloxyde und über die Reduktionskatalyse in Gegenwart der Nickeloxyde bestätigen augenscheinlich die Richtigkeit meiner Hypothese über die katalytische Wirkung der Metalle und ihrer Oxyde auf Alkohole und Polymethylenkohlenwasserstoffe und gestatten, dieselbe auch bei Hydrogenisationen aromatischer Kohlenwasserstoffe anzuwenden. Wie bei der Aldehydspaltung der Alkohole die Gegenwart des Wassers insofern von Bedeutung ist, als es vom Metall zersetzt wird und dabei Wasserstoff bildet, welcher aus der Reaktionssphäre entweicht, und das entsprechende Metalloxyd, von welchem der Alkohol oxydiert wird, ebenso führen auch die Versuche über Reduktionskatalyse uns zu dem Schlusse, daß dem Wasser dabei dieselbe Wirkung zukommt. Bei der Anwendung dieser Hypothese auf die Reduktionskatalyse entsteht aber die Frage, welchem Stoffe dabei die katalytische Wirkung zuzuschreiben ist, — dem reduzierten Nickel oder seinen Oxyden? Wenn bei der Reduktion in Gegenwart von Nickeloxyden sich keine Spur metallischen Nickels bilden würde, wäre die Frage ohne weiteres zu gunsten der Oxyde entschieden. Wenn die Ansichten Moissans über die Reduzierbarkeit der Nickeloxyde richtig wären, könnten sie als beste Bestätigung angeführt werden zu gunsten dessen, daß nur die Oxyde als

Katalysator bei der Reduktionskatalyse wirken. Da aber seine Versuche ein ganz anderes Bild der Reduzierbarkeit der Nickeloxyde geben und dafür sprechen, daß in Fällen, wo eine Hydrogenisation stattfindet, auch die Bildung von reduziertem Nickel, wenn auch nur spurweise, vor sich geht, wird die Entscheidung der Frage bedeutend erschwert. Zu ihrer Aufklärung versuchte ich die maximale Hydrogenisationsgeschwindigkeit des Benzols bei 250° in Gegenwart von Nickeloxyd einerseits und in Gegenwart von bei 270°—280° reduziertem Nickel andererseits bei vollkommen gleichen Bedingungen (soweit es in meinen Versuchen möglich war) zu vergleichen. Die Größe

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{Max.}}$$

erwies sich beim Nickeloxyd in allen Fällen bedeutend größer, als beim reduzierten Nickel. Dieser Vergleich der maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten spricht dafür, daß das Metalloxyd auch bei der Reduktionskatalyse eine wichtige Rolle spielt. Wäre in Gegenwart von reduziertem Nickel die maximale Reaktionsgeschwindigkeit größer, so würde dieser Umstand zugunsten der Hypothese über die Bildung von Metallwasserstoff sprechen; so aber kann man diese Hypothese kaum als richtig ansehen. Daß das Nickeloxyd die katalytische Wirkung ausübt, können wir dadurch bestätigen, daß trotz der hohen Temperatur (250°—260°) der Prozentgehalt an Nickel sehr wenig steigt (77% Ni statt 74% Ni im anfänglichen Nickeloxyd). Vergleichen wir die maximale Hydrogenisationsgeschwindigkeit von Benzol in Gegenwart von Nickeloxydul mit ca. 2% Wasser, also schwach geglüht, mit der Hydrogenisationsgeschwindigkeit in Gegenwart von Nickeloxyd, so ist die erstere kleiner als die letztere, übertrifft aber die maximale Geschwindigkeit in Gegenwart von reduziertem Nickel. Die Nickeloxyde vermitteln also unzweifelhaft eine bedeutendere Hydrogenisation als reduziertes Nickel. Wenden wir uns nach diesen Erwägungen zu der Hypothese, welche ich schon zur Erklärung der katalytischen Hydrogenisation des Alkohols vorgeschlagen habe, so werden viele von den bei der Hydrogenisation in Gegenwart von Nickeloxyden und reduzierten Nickels beobachteten Erscheinungen zum Teil begreiflich. In Gegenwart von reduziertem Nickel,

das stets Nickeloxyde und Feuchtigkeit enthält, wird unter Druck und bei der betreffenden Temperatur das Oxyd vom Wasserstoff zu Metall, unter Bildung von Wasser, reduziert; beide Stoffe wirken dabei in statu nascendi und bilden daher wiederum das Metalloxyd und Wasserstoff, welcher die organische Verbindung hydrogenisiert. Eine Bestätigung dessen finden wir darin, daß das Nickel, selbst unter Druck, keinen Wasserstoff absorbiert (kein Wasserstoffmetall bildet); weiterhin erwärmt sich reduziertes Nickel nach dem Erhitzen im Apparate mit Wasserstoff bei 200° bedeutend an der Luft, was darauf hinweist, daß das Nickel im Apparate in einem besonderen Zustande war, da bei 280°—290° und unter gewöhnlichem Drucke reduziertes Nickel an der Luft sich gar nicht erwärmt. Ist diese Erklärung der Katalyse für reduziertes Nickel richtig, so müssen die Nickeloxyde gleich zu Anfang der Reaktion eine größere maximale Geschwindigkeit entwickeln, als das reduzierte Nickel, da dabei mehr Wasser, welches sich unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, gebildet wird. Nickeloxyd muß die größte Hydrogenisationsgeschwindigkeit geben, da es unter allen Nickeloxyden am meisten Sauerstoff enthält. Möglicherweise geht die Reduktion der Nickeloxyde durch Wasserstoff nicht bis zu metallischem Nickel vor sich, sondern beschränkt sich auf die Bildung der niedrigeren Nickeloxyde, welche dieselbe Wirkung wie das reduzierte Nickel ausüben werden.

Eine Reihe meiner früheren Versuche zeigt, daß dem Wasser eine gewisse Bedeutung bei der Reduktionskatalyse zukommt. In bezug auf das Nickeloxyd sei darauf hingewiesen, daß es das Wasser energisch zurückhält, so daß man es über 500° erhitzen muß, um alles in demselben enthaltene Wasser zu entfernen. Getrocknetes Nickeloxyd zieht Feuchtigkeit stark an und nimmt dabei an Gewicht zu. Möglicherweise spielen auch die sich bildenden Nickelhydroxyde eine große Rolle bei den Reduktions- und Oxydationsreaktionen der Nickeloxyde.

Obgleich durch die angeführte Hypothese einige der bei der katalytischen Dehydrogenisation und Hydrogenisation organischer Verbindungen beobachteten Erscheinungen erklärt werden, wird es dennoch viel Mühe erfordern, diese katalytischen

Reaktionen genauer kennen zu lernen. So z. B. entsteht sofort die Frage, warum Nickel und Kobalt und ihre Oxyde den Benzolkern hydrogenisieren, während Eisen, Mangan und andere Metalle, welche die Hydrogenisation und Dehydrogenisation der Aldehyde, Ketone und Alkohole hervorrufen, den Wasserstoff an das Benzol zu binden, nicht imstande sind. Um diese Frage zu beantworten, muß man zunächst die Reduzierbarkeit der Oxyde dieser Metalle und die Oxydierbarkeit der reduzierten Metalle untersuchen, die Wärmetönungen der Reaktionen berechnen und den Zerfall des Hexahydrobenzols in Gegenwart der genannten Metalle kennen lernen. Um festzustellen, weshalb das eine oder das andere Metall katalytisch nicht wirkt, wäre es nötig, genauere Angaben über die Reaktionen zu haben und letztere mit denselben Größen für Nickel zu vergleichen. Reduziertes Nickel oder Kobalt unterscheiden sich von anderen Metallen dadurch, daß sie verschiedene unbeständige Oxyde bilden, welche bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen sich reduzieren lassen. Die leichte Oxydierbarkeit und leichte Reduzierbarkeit dieser Metalle erklären vielleicht ihre katalytische Wirkung bei der Hydrogenisation der verschiedensten organischen Verbindungen.

Petersburg, 25. Februar 1908, Michailowsche Artillerie-Akademie.

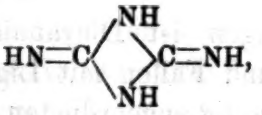
Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LXXXVII. Zur Kenntnis des Dicyandiamids;[1])

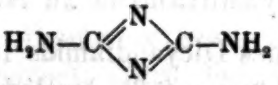
von

Franz Pohl.

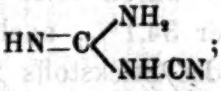
Das aus Cyanamid durch Polymerisation leicht hervorgehende Dicyandiamid ist mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, aber trotz dieser hat seine Konstitution noch nicht eindeutig festgestellt werden können. Nach Baumanns[2]) Auffassung kommt der Verbindung eine symmetrische Ringformel zu:



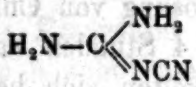
an deren Stelle P. Klason[3]), sowie A. W. Hofmann[4]) die desmotrope:



setzten. E. Bamberger[5]) gab der Annahme, das Dicyandiamid sei Cyanguanidin, den Vorzug:



neben letzterer Formel ist noch die tautomere:



in Betracht zu ziehen.

---

[1]) Auszug aus der Dr. Ing.-Dissertation des Verf. (Dresden 1905).
[2]) Ber. 6, 1373; 7, 447.
[3]) Dies. Journ. [2] 33, 126.
[4]) Ber. 19, 2086.
[5]) Inaug.-Dissert., Berlin 1880. Vergl. auch Ber. 23, 1857.

Die bisher bekannten Umwandlungen und Bildungsweisen des Dicyandiamis stehen mit seiner Auffassung als Cyanguanidin am besten im Einklang, und gerade die im folgenden mitgeteilte Untersuchung, zu der Herr Prof. Dr. E. v. Meyer die Anregung gab, dienen zu ihrer Bestätigung.

Durch gütige Vermittelung des Hrn. Dr. Ing. Ad. Frank (Charlottenburg) wurde mir das Dicyandiamid als Produkt der Cyamidgesellschaft (zu Berlin) in großer Reinheit zur Verfügung gestellt, wofür ich auch hier meinen besten Dank ausspreche. Dasselbe bildete derbe tafelförmige Kristalle von 205° Schmelzpunkt; für seine Löslichkeit in einigen Solventien wurden folgende Werte bei 13° ermittelt:

100 g	Wasser	lösten	2,26 g	Dicyandiamid.
100 g	absol. Alkohol	„	1,26 g	„
100 g	„ Äther	„	0,01 g	„
100 g	„ Benzol	„	0,01 g	„

Schnell zu reinigen ist Dicyandiamid durch Lösen in kochendem Alkohol und Fällen mit Ligroïn, wobei es sich in charakteristischen strahlig angeordneten Nädelchen ausscheidet.

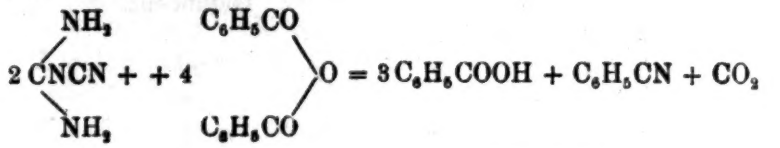
Verhalten des Dicyandiamids zu Natriumhypobromit.

Die Zersetzung des Dicyandiamids im Hüfnerschen Azotometer mit NaOBr-Lösung läßt deutlich erkennen, daß 2 At. Stickstoff, also die Hälfte des Gesamtstickstoffs, leicht herausgenommen werden. So waren nach 6stündiger Einwirkung 31,0%, nach 18stündiger 34,1%, nach 23stündiger 35,2% N entwickelt; die Hälfte des Stickstoffs im Dicyandiamid beträgt 33,35%.

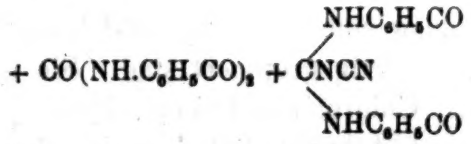
Eine 10prozent. Lösung von Chlorkalk wirkt energischer auf letzteres ein: nach 4 Stunden waren 38% N in Freiheit gesetzt, und es entwickelten sich bei längerem Stehen noch geringe Mengen. — Das obige Verhalten führt zu der Annahme von 2 Aminogruppen im Dicyandiamid.

Auch das Verhalten des letzteren zu Benzoesäureanhydrid spricht zugunsten solcher Vorstellung, da sich 2 At. Wasserstoff durch Benzoyl ersetzen lassen. Freilich bilden sich

bei dieser Reaktion außer dem Dibenzoyldicyandiamid Nebenprodukte, und zwar Dibenzoylharnstoff, Kohlensäure, Benzoesäure und Benzonitril, deren Entstehen man durch folgende Gleichung versinnlichen kann:



$$2\,CNCN\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + + 4\,O\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix} = 3\,C_6H_5COOH + C_6H_5CN + CO_2$$



$$+ CO(NH.C_6H_5CO)_2 + CNCN\begin{matrix}NHC_6H_5CO\\NHC_6H_5CO\end{matrix}.$$

Zur Ausführung des Versuches wurde ein trockenes Gemisch von 3 g Dicyandiamid (1 Mol.) mit 15 g Benzoesäureanhydrid (2 Mol.) in einer Berliner Schale geschmolzen. Es bildeten sich zunächst zwei Schichten, die sich bei 130°—140° unter starker Kohlensäureentwicklung vereinigten, während das Thermometer plötzlich auf 180°—190° stieg. Gleichzeitig trat der charakteristische Geruch von Benzonitril auf, und große Mengen von Benzoesäure wurden gebildet, die an den Wänden der Schale sublimierten. Nach etwa 10 Minuten war der Prozeß beendet und nach dem Erkalten blieb eine honiggelbe, klare, spröde Schmelze zurück, die leicht pulverisiert werden konnte. Zur weiteren Reinigung wurde die Schmelze zunächst mit Äther völlig extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein gelber schmieriger Rückstand, welcher aus Benzoesäure und Benzonitril bestand. Die Benzoesäure konnte leicht rein erhalten werden (Schmelzp. 121°).

Die Extraktion des Produktes mit Äther mußte gründlich durchgeführt werden, da sich sonst bei der Trennung und Reindarstellung der übrigen Körper Schwierigkeiten einstellten. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde hierauf 20 Stunden lang mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Es wurde die Anwesenheit von zwei verschiedenen Verbindungen erkannt, welche durch mühevolle fraktionierte Kristallisation schließlich rein erhalten wurden: eine in Alkohol leichter lösliche vom Schmelzp. 190° und eine schwerer lösliche vom Schmelzp. 225°.

Die bei 190° schmelzende Substanz bildet feine Nädelchen, ist in Wasser, Alkohol, Äther schwer löslich und zeigt sich

nach ihren Eigenschaften, sowie auf Grund der vorgenommenen Analyse identisch mit dem Dibenzoylharnstoff.

0,1048 g Substanz ergaben 0,2586 g CO_2 und 0,0437 g H_2O.
0,1358 g Substanz ergaben bei 21° und 753 mm Druck 12,5 ccm N.

	Berechnet für: $C_{15}H_{12}O_2N_2 = 268{,}20$.	Gefunden:
C	67,11	67,29 %
H	4,52	4,63 „
N	10,47	10,37 „.

Die Verbindung vom Schmelzp. 225° bildet seideglänzende Nädelchen, die pelzartig gruppiert sind. Sie ist leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Phenol, Pyridin, sehr schwer in kochendem Wasser, Äthylalkohol, Ligroin, Essigäther, Benzol, unlöslich in Äther. Sie ist in kalter, verdünnter Natronlauge leicht löslich und spaltet beim Einschluß mit rauchender Salzsäure Benzoesäure ab. Nach der Analyse liegt ein Dibenzoyldicyandiamid vor:

0,1244 g Substanz ergaben 0,3009 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
0,1189 g Substanz ergaben bei 21° und 755 mm Druck 20,6 ccm N.

	Berechnet für: $C_{16}H_{12}O_2N_4 = 292{,}28$.	Gefunden:
C	65,72	65,97 %
H	4,14	4,82 „
N	19,21	19,57 „.

Nach den Angaben von Gerlich[1]) wurde durch trockenes Erhitzen von Tribenzoylmelamin im Wasserstoffstrome bereits ein isomeres Produkt erhalten. Die Produkte, welche dabei entstanden, waren Kohlensäure, Blausäure, Benzonitril, Dibenzoyldicyandiamid und Pseudotriphenylmelamin:

$$2(C_6H_5CONHCN)_3 = 2C_6H_5CN + 2CO_2 + 2HCN + (C_6H_5CONHCN)_2 + 2C_7H_6N_2.$$

Gerlich führte keine Molekulargewichtsbestimmung aus, sondern schloß aus Analogien und den Eigenschaften seiner Verbindung, wonach diese in ähnlicher Weise zwischen dem Benzoylcyamid und dem Tribenzoylmelamin in der Mitte steht, wie das Dicyandiamid zwischen Cyanamid und Melamin, daß hier ein Dibenzoyldicyandiamid vorlag. Seine Verbindung hatte den Schmelzp. 112°, löste sich leicht in Alkohol, etwas weniger

[1]) Dies. Journ. [2] 13, 287.

in Äther, schwer in Wasser. Daß die obige Verbindung (Schmelzpunkt 225°) ein Abkömmling des Dicyandiamids war, ergab die

Molekulargewichtsbestimmung

(im Eijkmanschen Apparat mit frisch destilliertem Phenol).

I. s = 0,1429 g II. 0,1548 g abgewogene Substanzmenge,
L = 11,534 g 11,534 g Menge des Lösungsmittels,
t = 0,31 i. M. 0,32 i. M. Gefrierpunktserniedrigung in ° C.
E = 70 Konstante für Phenol.

Hieraus findet man nach der Formel:

$$M = \frac{E \cdot 100}{t} \cdot \frac{s}{L}$$

$M_I = 279.$ $M_{II} = 293.$

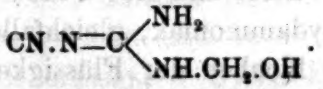
Für die Verbindung $C_{16}H_{12}O_2N_4$ ist $M = 292{,}28$.

Wurden gleiche Mol. Dicyandiamid und Benzoesäureanhydrid zusammengeschmolzen, so konnte aus dem Produkte das erwartete Benzoyl-Dicyandiamid nicht gewonnen werden; außer Kohlensäure, Benzonitril, Benzoesäure bildete sich eine schön in seideglänzenden, weißen Nadeln von 162°—163° Schmelzpunkt kristallisierende Verbindung, deren Analyse zu der Formel $C_9H_8ON_2$ führte, deren Konstitution nicht zu ermitteln war.

Einwirkung von Aldehyden auf Dicyandicyanamid.

Nur Formaldehyd lieferte mit Dicyandiamid durch Addition zu diesem ein faßbares Produkt, während Acetaldehyd erst bei Gegenwart von Ammoniak in ganz anderer Weise darauf einwirkte.

1. Formaldehyd und Dicyandiamid: Oxymethyl-Cyanguanidin:



Diese Umsetzung ging am besten vor sich, wenn 4 g Dicyandiamid (1 Mol.) in heißem Wasser gelöst und mit 3,5 g 40prozent. Formaldehydlösung (1 Mol.) versetzt, im Schwefelsäureexsikkator zur Trockene verdunstet wurden. Es blieb eine weiße Kruste zurück, welche in Wasser und Alkohol löslich war. Die Rohausbeute betrug 3,5 g = 65 % der

Theorie. Die Mengenverhältnisse sind genau einzuhalten, da sich bei einem geringen Überschuß an Formaldehyd leicht Schmieren bilden. Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Reindarstellung des Körpers, da die Verbindung beim Kochen sehr leicht Formaldehyd abspaltet. Verdünnter Alkohol erwies sich unter Vermeidung von langem Kochen zum Umkristallisieren geeignet.

0,1514 g Substanz ergaben 0,1754 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.
0,0524 g Substanz ergaben bei 17° und 751 mm Druck 22,7 ccm N.

	Berechnet für: $C_3H_6ON_4 = 114{,}22$.	Gefunden:
C	31,52	31,60 %
H	5,31	5,82 „
N	49,17	49,65 „.

Die Verbindung ist ein weißes kristallinisches Pulver, in heißem Wasser sehr leicht, in Alkohol und Pyridin leicht, in kaltem Eisessig löslich und in Äther unlöslich. Schmelzp. 118°. Durch Kochen ihrer wäßrigen oder alkoholischen Lösung wird bereits Formaldehyd abgespalten, der durch den Geruch und Reduktion von Silberlösung nachgewiesen werden kann; dabei wird Dicyandiamid wieder rückgebildet.

Wahrscheinlich ist dem Additionsprodukt nach Analogien die obige Konstitutionsformel beizulegen.

Es bildet unbeständige Verbindungen durch Zusatz von Silber und Quecksilbersalzen, auch mit salzsaurer Platinchloridlösung einen kristallinischen, leicht zersetzlichen Niederschlag.

2. Acetaldehydammoniak und Dicyandiamid:

Verbindung: $C_6H_{11}N_5$.

Man löst 1 Molekül Dicyandiamid in der gerade nötigen Menge kochendem Wasser und gibt 2 Moleküle frisch bereitetes ätherfeuchtes Aldehydammoniak, gleichfalls in heißem Wasser gelöst, dazu. Beim Kochen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade entweicht reichlich Ammoniak, und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Kristallen, indem die Masse zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Damit ist die Reaktion beendet, denn es hat sich gezeigt, daß beim weiteren Erhitzen das Reaktionsgemisch rotbraun wird und sich stark zersetzt. Das Kondensationsprodukt war ziemlich rein, die Rohausbeute

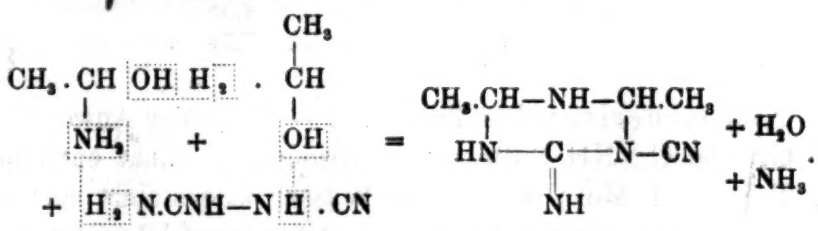
betrug 7 g = 77% der Theorie. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser, ohne dabei lange zu erhitzen, erhält man dasselbe analysenrein vom Schmelzp. 190° in weißen glänzenden Nadeln, die in kaltem Alkohol schwer, in Äther unlöslich, in Mineralsäuren und Natronlauge leicht löslich sind.

0,1502 g Substanz ergaben 0,2582 g CO_2 und 0,0987 g H_2O.
0,0546 g Substanz ergaben bei 12° und 761 mm Druck 21,0 ccm N.

	Berechnet für: $C_6H_{11}N_5$ = 153,31.	Gefunden:
C	46,96	46,88 %
H	7,24	7,3 „
N	45,80	45,72 „.

Die Analyse weist auf eine Verbindung hin, die aus 1 Molekül Dicyandiamid und 2 Molekülen Aldehydammoniak unter Austritt von 1 Molekül Ammoniak und 2 Molekülen Wasser entstanden ist.

Der Verlauf läßt sich wie folgt denken:



Es verbindet sich also das Hydroxyl des einen Aldehydammoniaks mit 1 At. Wasserstoff des Dicyandiamids und ein Amidwasserstoff desselben Aldehydammoniak mit dem Hydroxyl des anderen unter Bildung von 2 Mol. Wasser, während die Amidogruppe des zweiten Mol. Aldehydammoniak mit einem Amidwasserstoff des Dicyandiamids als Ammoniak austritt.

Trotz der leichten Zersetzbarkeit des Körpers wird man zu der Annahme geleitet, daß ein Derivat des symmetrischen 1,3,5- oder γ-Triazins vorliegt und zwar nach obiger Formel das 1-Imido-3,5-Dimethyl-6-Cyan-Hexahydrotriazin.

Bereits beim Kochen mit Wasser tritt teilweise Spaltung ein, indem Ammoniak entweicht; gleichzeitig bemerkt man den charakteristischen Aldehydgeruch, und es bleibt eine weiße Kruste zurück, die nach dem Reinigen Dicyandiamid ist. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge geht die Zersetzung noch rascher vor sich. Gegen kalte verdünnte Salzsäure ist das

Triazin ziemlich beständig, denn nach halbstündigem Stehen wird es durch Ammoniak wieder unverändert gefällt. Läßt man jedoch die Lösung 30 Minuten lang bei 40° stehen, so ist vollkommene Spaltung in Ammoniak, Acetaldehyd und Dicyandiamid eingetreten.

Das pikrinsaure Salz des Triazins wird aus der Pikrinsäurelösung des Triazins durch Reiben mit einem Glasstab als gelbes kristallinisches Pulver erhalten und kann aus Weingeist umkristallisiert werden; es enthält 1 Mol. Kristallwasser. Die im Exsikkator getrocknete Substanz wurde vorsichtig analysiert.

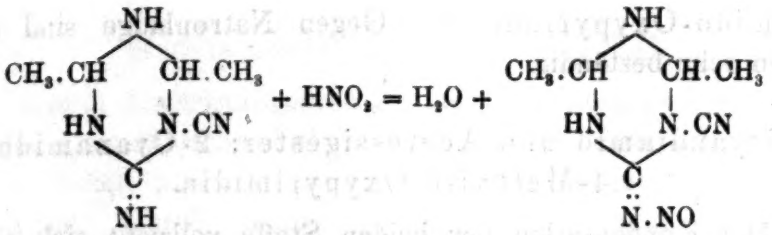
0,1070 g Substanz ergaben 0,1402 g CO_2 und 0,0441 g H_2O.
0,0965 g Substanz ergaben bei 14° und 746 mm Druck 23,2 ccm N.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_8N_8 = 400{,}48$.	Gefunden:
C	35,95	35,73 %
H	4,04	4,58 „
N	28,04	27,77 „.

Nitrosoderivat des Triazins. — Dank der Anwesenheit der Gruppe C=NH sollte ein Nitrosoderivat leicht entstehen. 2 g Triazin (1 Mol.) wurden in Wasser suspendiert und mit einigen Tropfen reiner Salzsäure versetzt, worauf Lösung eintrat. Dann wurden 0,9 g Natriumnitrit (1 Mol.) in wäßriger Lösung zugegeben, und durch gelindes Reiben mit einem Glasstab erstarrte die ganze Masse zu einem (weißen) Kristallbrei, der aus Essigäther umkristallisiert wurde. Die Ausbeute der so gewonnenen feinen, schwach gelb gefärbten Nädelchen betrug 1,5 g oder 63 % der Theorie. Die Substanz schmilzt plötzlich bei 156° zu einer gelben Masse. Sie ist in kochendem Wasser, kochendem Alkohol und Chloroform löslich, in kaltem Äther, kaltem Petroläther und Ligroin unlöslich, in kaltem Eisessig leicht löslich. Auf dem Platinblech verpufft die Substanz sehr heftig wie Schießpulver. Die Verbrennung muß daher sehr vorsichtig vorgenommen werden.

0,0761 g Substanz ergaben bei 14° und 752,5 mm Druck 30,2 ccm N.

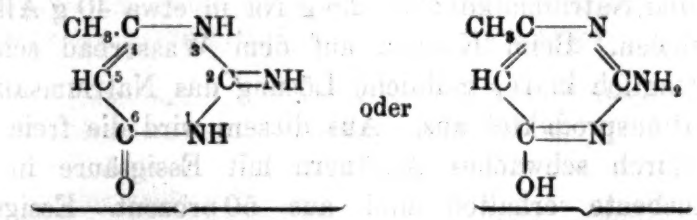
	Berechnet für: $C_6H_{10}ON_6 = 182{,}34$.	Gefunden:
N	46,2	46,23 %.



Salzsaures Anilin wirkt unter Bildung von Äthylidenanilin auf das Triazin ein, salzsaures Phenylhydrazin unter Bildung von Äthylidenphenylhydrazin, also unter Spaltung.

β-Ketonsäureester und Dicyandicyanamid.

Diese Reaktion ist besonders deshalb wichtig, weil es sich gezeigt hat, daß, wie das Guanidin, so sein Derivat, das Cyanguanidin (Dicyandiamid), mit Acetessig-, Benzoylessig-, Alkylacetessigester Abkömmlinge des Cyan-Imidouracils bildet. Die Verbindung aus Guanidin und Acetessigester, das von Köhler aufgefundene Imidomethyluracil[1]), kann entweder als Uracilderivat oder als Abkömmling des Oxypyrimidins aufgefaßt werden:



2-Imido-4-Methyluracil — 2-Amido-4-Methyl-6-Oxypyrimidin.

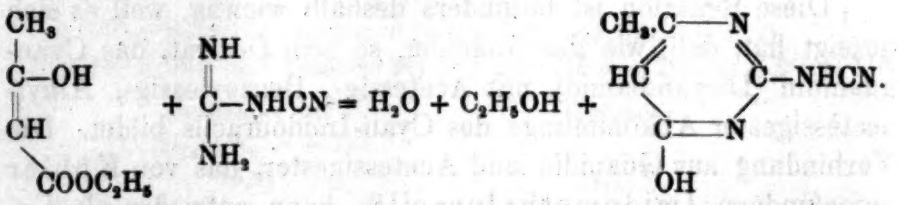
Ganz entsprechend lassen sich die im Folgenden beschriebenen Verbindungen als Cyanimido- bezw. Cyanamido-Derivate betrachten, insofern in der mit C^2 verbundenen Gruppe NH oder NH_2 1 At. Wasserstoff durch Cyan ersetzt ist; es soll der Auffassung, wonach sie Abkömmlinge des Oxypyrimidins sind, der Vorzug gegeben werden. — Wie im Dicyandiamid oder Cyanguanidin selbst das Cyan leicht unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in die Gruppe ($CONH_2$) übergeht, so verwandeln sich die cyklischen Verbindungen durch Einwirkung verdünnter Salzsäure in die entsprechenden

[1]) Ber. 19, 220; vergl. Jäger, Ann. Chem. 262, 365.

Uramido-Oxypyrimidine. Gegen Natronlauge sind dieselben sehr beständig.

Dicyandiamid und Acetessigester: 2-Cyanamido-4-Methyl-6-Oxypyrimidin.

Die Kondensation der beiden Stoffe vollzieht sich glatt, wenn Natriumacetessigester angewandt wird, unter Bildung des Natriumsalzes des Oxypyrimidins. Nimmt man die Enolform des Acetessigesters an, so gibt folgende Gleichung ein Bild der Entstehung des neuen Stoffes, wobei noch eine tautomere Umlagerung angenommen ist:



Man läßt zu einer heißen alkoholischen Lösung von einem Molekül Dicyandiamid (10 g) eine solche von 16,2 g Acetessigester (1 Mol.) und Natriumalkoholat (2,8 g Na in etwa 40 g Alkohol gelöst) fließen. Beim Kochen auf dem Wasserbad scheidet die ursprünglich klare, gelbliche Lösung das Natriumsalz des Kondensationsproduktes aus. Aus diesem wird die freie Verbindung durch schwaches Ansäuern mit Essigsäure in sehr guter Ausbeute erhalten und aus 50prozent. Essigsäure einigemal umkristallisiert, mit Äther gewaschen, bei 150° getrocknet und analysiert.

0,1424 g Substanz ergaben 0,2516 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.
0,0928 g Substanz ergaben bei 15° und 762 mm Druck 29,3 ccm N.

	Berechnet auf: $C_6H_6ON_4$ = 150,22.	Gefunden:
C	47,93	48,18 %
H	4,04	4,23 „
N	37,36	37,07 „.

Die freie Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser und Alkohol schwer, in Äther, Ligroin unlöslich, in verdünnten Alkalien leicht löslich. Bei 240° wird die Verbindung gelb und schmilzt schließlich unter Zersetzung zwischen 280°—285° zu einer dunkelbraunen Masse.

Natriumsalz, $C_6H_5ON_4Na + 1\,H_2O$.

Durch Umkristallisieren aus sehr verdünntem Alkohol als weißes kristallinisches Pulver gewonnen, ist das Salz in Wasser leicht löslich und zeigt durch teilweise Dissoziation alkalische Reaktion. Durch verdünnte Säuren ist die freie Verbindung leicht fällbar. Es bräunt sich bei 290° ohne zu schmelzen; das Mol. Kristallwasser wird vollständig erst bei 180°—190° abgegeben; ob diese Beständigkeit auf chemische Bindung des Wassers hinweist, bleibe dahingestellt.

I. 0,2272 g Substanz ergaben beim Erhitzen auf 100°—110° keinen Gewichtsverlust, bei 180°—190° 0,0214 g Verlust und 0,0840 g Na_2SO_4 = 0,0272 g Na_2.

II. 0,2749 g Subst. ergaben beim Erhitzen auf 180°—190° 0,0260 g Verlust und 0,1010 g Na_2SO_4 = 0,03275 g Na_2.

	Berechnet für $C_6H_7O_2N_4.Na$ = 190,28.	Gefunden: I.	II.
H_2O	9,47	9,42	9,46 %
Na_2	12,11	11,97	11,91 „.

In Wasser gelöst und mit verschiedenen Metallsalzlösungen versetzt, gibt das Na-Salz charakteristische Niederschläge:

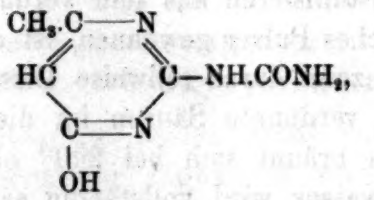
Kupfersalz:	smaragdgrüner Niederschlag.
Magnesiumsalz:	weißer kristall. „
Bleisalz:	„ amorpher „
Quecksilbersalz:	„ „ „
Calciumsalz:	lange weiße Nadeln.
Baryumsalz:	weißer amorpher Niederschlag.
Ferrisalz:	isabellfarbener „
Silbersalz:	weißer käsiger „

Das **Silbersalz**, $C_6H_5ON_4Ag$, durch Fällen der wäßrigen Natriumsalzlösung mit der berechneten Menge $AgNO_3$ als käsiger Niederschlag erhalten, in NH_3 löslich, durch HNO_3 fällbar, im Überschuß jedoch löslich, ist sehr lichtempfindlich.

0,1585 g Substanz, bis zur Gewichtskonstanz geglüht, ergaben 0,0666 g Ag.

	Berechnet für $C_6H_5ON_4.Ag$ = 257,14.	Gefunden:
Ag	41,97	42,02 %.

2-Uramido-4-Methyl-6-Oxypyrimidin,



bildet sich durch Erwärmen der eben beschriebenen Cyamido-Verbindung mit Salzsäure infolge der Anlagerung von 1 Mol. H_2O. Nach $^1/_2$ stündigem Kochen von 4 g der Verbindung mit 27 ccm 10 prozent. Salzsäure trat Lösung ein, und beim Erkalten kristallisierte das salzsaure Salz des neuen Stoffes in kleinen Nädelchen aus, welche mit Ammoniak aufgenommen und durch verdünnte Essigsäure neutralisiert wurden. Dabei schied sich ein weißer, flockiger Körper in guter Ausbeute ab, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser analysenrein war.

0,1143 g Substanz ergaben 0,1785 g CO_2 und 0,0537 g H_2O.
0,0755 g Substanz ergaben bei 16° und 754 mm Druck 21,9 ccm N.

	Berechnet für $C_6H_8O_2N_4$ = 168,24.	Gefunden:
C	42,79	42,59 %
H	4,8	5,22 „
N	33,38	33,56 „.

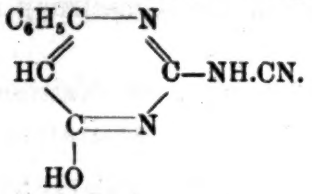
Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser leicht und in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, in Äther unlöslich; sie sintert bei 229°, wird gelb und verflüssigt sich bei 262°—264°.

Erhitzt man das Cyanamido-Methyl-Oxypyrimidin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120°, so wird das Cyan unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in Form von CO_2 und NH_3 abgespalten, und es entsteht das „Imidomethyluracil" Köhlers, oder Amido-Methyl-Oxypyrimidin, das als solches durch seine Eigenschaften und seinen Stickstoffgehalt,

berechnet:	gefunden:
33,6	33,4 %

erkannt wurde.

Dicyandicyanamid und Benzoylessigester: 2-Cyanamido-4-Phenyl-6-Oxypyrimidin,

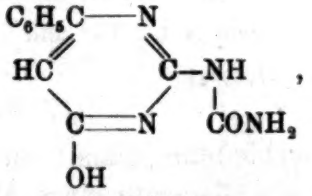


Die Darstellung dieser Verbindung geschieht genau, wie die mittels Acetessigester erhaltene, nur muß man das entstandene Natriumsalz durch Eindunsten der alkoholischen Lösung gewinnen. Durch Zerlegen desselben mit verdünnter Essigsäure wird die neue Verbindung erhalten, die aus Alkohol in sternförmig gruppierten Nädelchen kristallisiert; diese sintern gegen 230°, ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser nicht, in kochendem schwer löslich, wird sie von Alkalien leicht aufgenommen.

0,072 g Substanz gaben 16,1 ccm N bei 14° und 770 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_9ON_4$:	Gefunden:
N	26,46	26,65 %.

Das Verhalten dieser Verbindung gegen verdünnte Salzsäure entspricht vollständig dem der analogen Methylverbindung (S. 544). Durch halbstündiges Kochen mit 10 prozent. Salzsäure geht sie in Lösung, aus der sich das salzsaure Salz des Uramidophenyloxypyrimidins,



abscheidet, welches selbst (mittels verdünnter Essigsäure) als weißes amorphes Pulver (Schmelzp. 234°) erhalten wird.

0,0723 g lieferten 15,3 ccm N bei 13° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_4$:	Gefunden:
N	24,40	24,75 %.

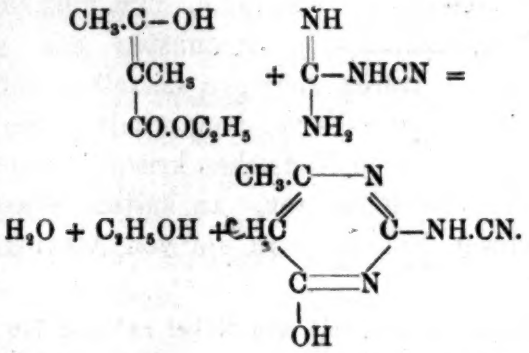
Nach der Art der Kondensation von Dicyandiamid und β-Ketonsäureestern konnte man erwarten, daß diesen analog ihre Monoalkylderivate, nicht aber Dialkylacetessigester wirken würden. Die letzteren sind in der Tat nicht imstande, unter

Abspaltung von Wasser und Alkohol mit dem Dicyandiamid zu reagieren, was dafür spricht, daß die Enolform der Ketonsäureester für die betreffende Umsetzung erforderlich ist. So bildet denn

Methylacetessigester, als Natriumsalz angewandt, in alkoholischer Lösung mit Dicyandiamid das

2-Cyanamido-4,5-Dimethyloxypyrimidin,

gemäß der Gleichung:



Die Abscheidung dieser in guter Ausbeute entstehenden Verbindung geschieht, wie oben (S. 542) für Methyloxypyrimidin angegeben; in kaltem Wasser und Alkohol kaum löslich, kristallisiert sie aus viel kochendem Weingeist in rhombischen Blättchen, die sich bei 260° zu zersetzen beginnen, gegen 280° zu einer dunkelroten Masse schmelzen. — Sie bildet ähnliche Salze, wie die Verbindung, deren Methylderivat sie ist (vergl. S. 543).

0,0838 g lieferten 25,0 ccm N bei 15° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_8ON_4$:	Gefunden:
N	34,20	34,40 %.

Als Cyanamidoverbindung nimmt sie beim Kochen mit verdünnter Salzsäure die Elemente eines Moleküls Wasser auf, um in die entsprechende Uramidoverbindung überzugehen, die undeutlich kristallisiert, bei 269° unter Aufschäumen schmilzt. — Durch starkes Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure (auf 120°) wird das Cyan obiger Verbindung durch Wasserstoff ersetzt, so daß das „Imidodimethyluracil" Jaegers[1]) entsteht.

Genau wie Methylacetessigester, so verhält sich

Äthylacetessigester gegen Dicyandiamid.

---

[1]) Ann. Chem. 262, 370.

Das Produkt der Kondensation:

2-Cyanamido-4,5-Methyläthyl-6-oxypyrimidin,

wird als kristallinisches Pulver erhalten, das gegen 257° unter Zersetzung schmilzt.

0,0765 g gaben 20,8 ccm N bei 14° und 747 mm Druck.

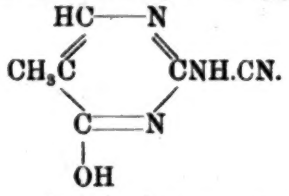
	Berechnet:	Gefunden:
N	31,5	31,46 %.

Die Bildung seiner Salze, sein Verhalten zu verdünnter und zu konzentrierter Salzsäure entsprechen auf das genaueste den gleichen Verhältnissen seiner Analogen.

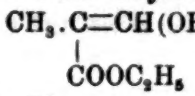
Die Uramidoverbindung (statt CN $CONH_2$ enthaltend) bildet Nädelchen von 235° Schmelzpunkt.

Formylpropionsäureester und Dicyandiamid:

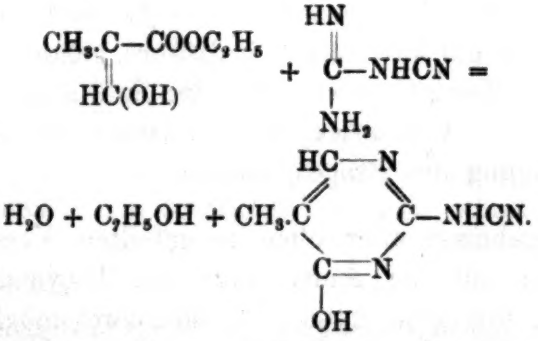
2-Cyanamido-5-Methyl-6-Oxypyrimidin,



Da von den sogen. Aldehydsäureestern der oben genannte sicher in der Enolform, also als Oxymethylen-Propionsäureester:



reagiert, konnte folgende Umsetzung mit Dicyandiamid erwartet werden:



Zur Darstellung dieser in der Tat sich in sehr guter Ausbeute bildenden Verbindung wurde das nach W. Wislicenus Vorschrift[1]) gewonnene Natriumsalz des Esters (10 g) in die kochende alkoholische Lösung von Dicyandiamid (5,6 g) ein-

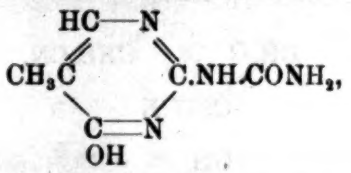
[1]) Ber. 20, 2934.

getragen; nach etwa zweistündigem Sieden ist die Umsetzung vollständig, und das Natriumsalz des Oxypyrimidinderivates hat sich kristallinisch abgeschieden. Gleich dem isomeren Salz des aus Acetessigester und Dicyandiamid gewonnenen Produktes (S. 543) gibt es mit den Lösungen der Metallsalze charakteristische Fällungen. Das mittels verdünnter Essigsäure erhaltene Cyanamido-5-Methyl-6-Oxypyrimidin kristallisiert aus heißem Wasser (oder Alkohol) in federähnlichen Nadeln, die bei 293° sich gelb färben, ohne zu schmelzen.

0,0897 g lieferten 28,1 ccm N bei 10° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_6ON_4$:	Gefunden:
N	37,36	37,53 %.

Gleich ihren Analogen nimmt auch diese Verbindung die Elemente eines Moleküls Wasser, beim Kochen mit 10 prozent. Salzsäure, auf, um in das Uramidoderivat:



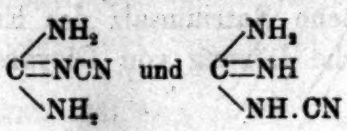
überzugehen, das aus 50 prozent. Essigsäure in feinen Nadeln von 245° Schmelzpunkt kristallisiert.

0,0845 g lieferten 23,8 ccm N bei 12° und 756 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	33,33	33,3 %.

Die Überführung in das entsprechende Amido-Methyl-Oxypyrimidin (unter Abspaltung von Cyan usw., vergl. S. 546) durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure gelang nicht, da bei längerer Einwirkung (120°) vollständige Spaltung des Produktes in Kohlensäure, Ammoniak, Ameisensäure und Propionsäure (unter Sprengung des Ringes) eintrat.

Die Ergebnisse aller oben mitgeteilten Versuche stehen im Einklange mit der Auffassung, daß Dicyandiamid Cyanguanidin ist, und zwar kann es in den zwei möglichen tautomeren Formen, deren eine die Gruppe Cyanimid: (N.CN)″ und deren andere Cyanamid: (NHCN)′ enthält, sich chemisch betätigen:



Zur Kenntnis der Tonerdesilicate.

Herrn E. Jordis zur Erwiderung;

von

F. Ulffers.

Seit vielen Jahrzehnten empfinden Mineralogen, Petrographen und Chemiker störend die lückenhafte Kenntnis des chemischen Baues der Tonerdesilicate. Trotz reicher Ausbeute an Einzeldaten fehlten wichtige Glieder zu deren Verknüpfung zu einheitlichem Gesamtbilde. Dagegen verfügen wir seit etwa einem Jahrzehnt über zusammenhängendes Material im Analogiegebiete der Kombinationen dreiwertiger Basen mit anderen zweiwertigen Säuren. Wir sind daher seit jener Zeit in der Lage, durch Analogieschluß Ersatz für die fehlenden Glieder zu gewinnen, und damit auch die lückenlose Zusammenfassung vieler Tonerdesilicatdaten zu erreichen.

Diese Möglichkeit drängte sich mir auf bei literarischer Verfolgung der Ergebnisse einer Experimentalarbeit aus dem Jahre 1898 über Kombinationen der Tonerde mit einer größeren Zahl von mehrwertigen Säuren.[1]) Da aber wesentliche Teile des Stützmaterials von anderen Chemikern vor kurzem erst aufgefunden worden waren, hielt ich mich damals zur Veröffentlichung meiner Wahrnehmungen noch nicht für berechtigt. Die Länge der inzwischen verflossenen Zeit läßt erkennen, daß die betreffenden, anderen Zielen nachgehenden Fachgenossen die angedeuteten Beziehungen übersehen haben, mithin deren Darlegung nicht nur angängig, sondern wünschenswert geworden ist.

Die Veröffentlichung war in Vorbereitung, als ein Vortrag von E. Jordis, welcher seit etwa einem halben Jahrzehnt über Silicate arbeitet, erschien[2]), worin (S. 1697) für das Gesamtgebiet der Silicate die „Zusammenfassung der Tatsachen nach einheitlichen Gesichtspunkten“ für zurzeit noch „unmöglich“

[1]) Lehnes Färberzeitung 1898 (IX), Heft 19 u. 20.

[2]) Z. f. angew. Chem. 1906 (Heft 41), S. 1697.

erklärt wird. Der beabsichtigten Darlegung der Möglichkeit solcher Zusammenfassung im Spezialgebiet der Tonerdesilicate wurden daher diejenigen Teile des Jordisschen Vortrages, welche mit den Tonerdesilicaten Berührungspunkte boten[1]), vorangestellt[2]), und in ruhiger sachlicher Form nachgewiesen, daß mit Hilfe der Analogiedaten die Grundzüge auch der von ihm beobachteten Vorgänge entwickelt werden können, ohne unsere bewährten chemischen Anschauungen verlassen zu müssen; wogegen Herr Jordis sein negatives Ergebnis motiviert mit der Behauptung (S. 1697), der „behandelte Stoff" müsse so „besondere Eigenschaften haben", „daß dieselben Forschungsmethoden, die auf anderen Gebieten die besten Erfolge hatten, hier versagen."

Den angebotenen Meinungs-Austausch hat Herr Jordis teilweise gänzlich abgelehnt, teilweise leider mehr persönlich ausfallend, als sachlich überzeugend aufgenommen. Da durch freundliche Vermittelung des hochverehrten Herausgebers dieses Journals die Jordissche Absicht zu weiteren Äußerungen[3]) zu meiner Kenntnis gelangte, wird erst heute die Antwort gegeben. Erklärlicherweise verzichte ich darauf, Hrn. Jordis auf das ebenso bedenkliche, wie unfruchtbare Gebiet persönlicher Erörterungen zu folgen. Falls überhaupt ein Leser dieser wissenschaftlichen Zeitschrift Neigung verspürt, den Wurzeln der unberechtigten Jordisschen persönlichen Vorwürfe nachzugraben, geben ihm die beiderseitigen Veröffentlichungen ja das Material zu eigener Beurteilung in die Hand. Die Antwort soll in kurz gefaßter Beleuchtung der wesentlichen sachlichen Differenzpunkte bestehen.

Aus den beiderseits anerkannten, die Kombinationsformen der dreiwertigen Basen mit den zweiwertigen Säuren bestimmenden Faktoren der Salzhydrolyse, der Dissoziationseigenart (Stufendissoziation) der zweibasischen Säuren, und der Komplexbildung leitet der allemal sichere Schluß vom Grund auf die Folge zum Schlüssel des Verständnisses des chemischen Baus der fraglichen Kombinationen; dieser die gesuchte „Zusammenfassung der Tatsachen" ermöglichende Schlüssel ist die Auffassung der genannten Verbindungen als Derivate von komplexen Metalloxydsäuren, von welchen entsprechend der Dreiwertigkeit der Metallhydroxyde zunächst

---

[1]) Hierbei lag natürlich keinerlei Veranlassung vor, auf nicht zur Sache gehörige Teile des Vortrages, oder gar auf die über dreißig früheren Silicatarbeiten von H. J. zurückzugreifen, worüber Herr J. sich grundlos beschwert; da er mit deren Hilfe nicht imstande ist, die „Zusammenfassung" zu verwirklichen, hätten sie mir ebensowenig dabei von Nutzen sein können.

[2]) Dies. Journ. [2] 76, 143 (1907)

[3]) erfolgten in dies. Journ. [2] 77, 226 u. 238.

drei Reihen zu erwarten sind.[1]) Jordis sieht in dieser gar nicht abzuweisenden, weil logisch notwendigen, (S. 147 bis 149 gegebenen) Schlußfolgerung ein nicht diskutables Phantasiegebilde! (Bekennt sich aber trotzdem in Bd. 77, S. 258 zur Existenz der „komplexen Eisensäuren"!) Damit verschließt er sich der Hauptquelle der Einsicht. Schon die Fruchtbarkeit des angeblichen Phantasieproduktes hätte so vorschnelle Beurteilung verhindern sollen. Denn nur mit Hilfe dieser Folgerung gelangen die bestimmenden Grundfaktoren mit zahlreichen Beobachtungen in ungezwungenen Zusammenhang.

Dieser Zusammenhang konnte lückenlos verfolgt werden bei den Kombinationen der dreiwertigen Basen Tonerde und Chromhydroxyd mit der zweibasischen Oxalsäure. Und mittels Analogieschlusses ließen sich viele analytisch erschlossene Daten, sowie Reaktionen der Tonerdesilicate von „einheitlichen Gesichtspunkten" aus zwanglos zusammenfassen; zahlreiche natürlich vorkommende Tonerdesilicate enthüllten sich als Salze von Anhydridformen (weil in Schmelzhitze entstanden) der drei zu erwartenden komplexen Tonerdekieselsäuren; diesen fest gefügten Grundgerüsten selbst begegneten wir in den Verwitterungsprodukten in Form von Tonen. Die Tone wurden bisher als kieselsaure Tonerdesalze betrachtet. Salze der schwachen Basis Tonerdehydroxyd mit der sehr schwachen Kieselsäure sollten der hydrolysierenden Kraft des Wassers nur sehr geringen Widerstand leisten; in auffälligstem Gegensatz zur Erwartung sehen wir mächtige Tonlager seit ungemessenen Zeiten in Berührung mit Wasser der Zerlegung in Tonerde und Kieselsäure vollkommen widerstehen; eben weil die Tone nicht Salze, sondern weit stabilere komplexe Tonerdekieselsäuren sind. Die natürliche Gruppe der Plagioklase bekundete überzeugend in isomorph geschichtetem Vorkommen die nahe chemische Verwandtschaft der säurereichen und säurearmen Tonerdekieselsäuren untereinander.

Weiter lassen die Beobachtungen an Kombinationen von dreiwertigen Basen mit Oxalsäure die Existenz einer vierten komplexen Metalloxydsäure-Reihe, die der Tonerdesilicylkieselsäuren, voraussehen. Und endlich lieferten die eigenartigen

---

[1]) Durch hydrolytische Spaltung erfolgt Lösung von Salzbindungen an den Stellen kleinsten Widerstandes; als solche kennzeichnet die starke Aziditätsdifferenz zwischen erstem und zweitem Säure-Äquivalent namentlich jeder schwachen zweibasischen Säure die Orte der Bindung je des zweiten (schwachen) Säure-Äquivalents; infolgedessen müssen Formen entstehen, welche den sauren Salzen entsprechen; infolge Komplexbildung wächst die Stabilität der bleibenden Bindungen je des ersten (starken) Säure-Äquivalents; woraus sich schließlich, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die Formen der komplexen Metalloxydsäuren ergeben.

Stabilitätsverschiebungen der erstgenannten Kombinationen die Erklärung bisher unverständlicher Tonerdesilicatreaktionen.

Die entwickelten Anschauungen bedeuten also einen tatsächlichen Fortschritt in der Kenntnis der Tonerdesilicate. Aber Herr Jordis verlangt von ihnen mehr, als sie ihrem Wesen nach zu leisten imstande sind, indem er ihre Berechtigung durch den Hinweis bestreitet, daß sie nicht sämtliche Einzelheiten der Beobachtungen zu erklären vermögen. Wie überall Regeln von Ausnahmen dann verhüllt, aber nicht aufgehoben werden, wenn sie nicht die allein bestimmenden Faktoren bleiben, so lassen auch hier Störungen durch ausfallende Anteile, Kolloidvorgänge, und andere zum Teil unbekannte Faktoren (welchen Herr Jordis in dankenswerter Spezialarbeit nachgeht) Erwartung und Beobachtung nicht zu vollständiger Deckung gelangen. Daher wurde ausdrücklich hervorgehoben, daß nur die Grundzüge (Bd. 76, S. 144) der Vorgänge gegeben werden sollen, und viele Einzelheiten unentschieden bleiben (z. B. S. 161). Gar von einer „Berechnung" der Größe der Umsetzungen mit Hilfe der „bekannten Konstantenformel" der Hydrolyse, wie Herr Jordis wiederum mißversteht, ist nirgends die Rede. Aus dieser Formel wurde lediglich gefolgert, daß aus ihr ersichtlich ist, daß Kombinationen schwacher Basen mit schwachen Säuren der hydrolytischen Spaltung besonders zugänglich sind. Der Jordisschen Ansicht, daß Teile meiner Arbeit „jeder Begründung durch das Experiment entbehren", liegt die sonderbare Auffassung zugrunde, daß nur neu und experimentell gefundene Daten beweiskräftig seien; denn auch diese Teile stützen sich durchweg auf experimentell oder durch Naturbeobachtung gewonnene, nur seit längerer Zeit bekannte Daten. Daß die Produkte der Hydrolyse nicht saurer, sondern basischer Natur sein sollen, ist wieder unrichtig; wohl besitzen einige dieser Verbindungen Doppelnatur, indem sie freie Säure- neben freien Basen-Äquivalenten enthalten, aber sie sind eben keine basischen Salze, sondern komplexe Metallsäuren; und die Trisäuren, sowie die Silicylsäuren können nur saure Eigenschaften haben.

Somit bleibt kein sachliches Moment übrig, welches der Annahme der entwickelten Anschauungen wirklich im Wege stände. Daher darf ich meinerseits die Diskussion schließen.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 180

LEIPZIG, 1909.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.